MESSUNGEN DES ISOTOPIEEFFEKTS UND DER TRACERDIFFUSION VON GERMANIUM IM KUPFER- GERMANIUM ALPHA-MISCHKRISTALL

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Volker Schlett
aus Göttingen

Göttingen 1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0038

MESSUNGEN DES ISOTOPIEEFFEKTS UND DER TRACERDIFFUSION VON GERMANIUM IM KUPFER- GERMANIUM ALPHA-MISCHKRISTALL

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Volker Schlett
aus Göttingen

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7
Referent: Prof. Dr. Th. Hehenkamp
Korreferent: Prof. Dr. P. Haasen
Tag der mündlichen Prüfung: 29. April 1976

Inhaltsverzeichnis Seite

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Definitionen und allgemeine Grundlagen zur Diffusion	4
2.1	Definitionen und Verknüpfungen der Diffusionskoeffizienten	4
2.1.1	Der thermodynamische Faktor	9
2.2	Fremddiffusion im Mischkristall	11
2.2.1	Korrelationsfaktoren	13
2.2.2	Berechnung der mittleren Platzwechselrate $\langle w_2 \rangle$	16
3.	Messmethoden	22
3.1	Fremddiffusion	22
3.2	Chemische Diffusion	22
3.3	Isotopieeffekt	23
4.	Experimentelle Durchführung	25
4.1	Probenherstellung	25
4.2	Radioaktive Beschichtung	26
4.3	Diffusionsglühung	27
4.4	Schichtteilung der Proben	28
4.5	Zählelektronik und Zählung	3o
4.6	Fehler bei der Bestimmung der Fremddiffusionskoeffizienten	31
4.7	Isotopieeffektmessung in Kupfer-Germanium-Legierungen	32
4.7.1	Beschreibung des Detektorsystems	34
4.7.2	Versuchsdurchführung	4o
4.7.3	Aktivierung des Ge76	42
4.7.4	Genauigkeit der Messung des Isotopieeffekts	43
4.8	Messung der Cu 64-Diffusion in Kupfer-Germanium-Legierungen	44
5.	Messergebnisse	46
5.1	Fremddiffusion von Ge68	46
5.2	Chemische Diffusionsmessungen	5o
5.3	Isotopieeffektmessungen	53
5.4	Cu64-Diffusion	57

6.	Auswertung und Diskussion der Ergebnisse	59
6.1	Der thermodynamische Faktor	59
6.2	Auswertung der Isotopieeffektmessungen	66
6.2.1	Isotopieeffekt bei der unendlichen Verdünnung	66
6.2.2	Isotopieeffekt in konzentrierten Legierungen	73
6.3	Auswertung der Fremddiffusionsmessungen	77
7.	Zusammenfassung	87
8.	Literaturverzeichnis	9o
	Anhang	

1. Einleitung und Problemstellung

Die Entwicklung moderner Detektoren und Detektorelektronik zum Nachweis von Partikel- oder Gammastrahlung sowie die zunehmende Verfügbarkeit natürlicher und künstlicher radioaktiver Isotope hoher Reinheit hat in den letzten 15 Jahren zu einer Fülle von genauen Festkörperdiffusionsexperimenten insbesondere in metallischen Systemen geführt (1). Die Beobachtung solcher atomarer Platzwechselvorgänge bei hohen Temperaturen ist einerseits zum Verständnis thermischer Behandlungen von Werkstoffen wesentlich und bietet andererseits die Möglichkeit, Fragen der Platzwechselmechanismen und Platzwechselfrequenzen der aktiven Isotope unmittelbar zu untersuchen (2, 3).

Innerhalb der Fremddiffusion, so nennt man die Diffusion eines Fremdatoms in einem sonst reinen Metall, zeigen die Legierungen mit Kupfer, Silber und Gold als Matrixmetall und mit Fremdatomen positiver Überschußwertigkeit aus den Perioden des Grundmetalls ein sehr charakteristisches Diffusionsverhalten des Fremdatoms. Da es sichergestellt ist, daß in diesen Legierungen die Diffusion über Leerstellen erfolgt, kann zur Erklärung der Ergebnisse angenommen werden, daß die Überschußladung des Fremdatoms in der monovalenten Matrix auf kurze Entfernung abgeschirmt wird und das Fremdatom auf die Leerstelle eine elektrostatische Wechselwirkung ausübt (4,5,6). Dadurch wird in den genannten Legierungen sowohl die Bildungsenergie von Fehlstellen an einem Fremdatom als auch dessen Wanderungsenergie herabgesetzt. Durch die zusätzliche Betrachtung der Platzwechselfrequenzen der Matrixatome an solchen Leerstelle-Fremdatom Komplexen kann die erhöhte Matrixdiffusion mit zunehmendem Fremdatomgehalt berechnet werden (7,8).

Die kinetischen Vorstellungen über Fremddiffusionsmechanismen lassen sich am besten durch die Messung der Korrelationsfaktoren (Kap. 2.2.1) des Fremdatoms im sonst reinen Matrixmetall überprüfen. Solche Untersuchungen sind bisher insbesondere für Silberlegierungen vorgenommen worden (2), die

selbstkonsistente Berechnung von Platzwechselfrequenzen nur im Kupfer-Zink-(9) und Silber-Zink-(10)-System. Dagegen sind bisher keine Untersuchungen des Isotopieeffekts eines Elements hoher Überschußladung in Kupfer publiziert worden. Messungen der Temperaturabhängigkeit des Isotopieeffekts der Kupferselbstdiffusion weisen darauf hin, daß der Beitrag von Doppelleerstellen zur Selbstdiffusion in diesem Metall gering ist (11, 12, 13).
Mc Kee und Stark (14)finden in einer statistischen Analyse der Diffusion eines Fremdatoms in einem sonst reinen Metall, daß Leerstellenbindungsenergien im Gegensatz zur Fremdatom-Leerstellenwechselwirkung einen geringen Einfluß auf die Fremddiffusion haben. Deshalb kann die Interpretation von Diffusionsergebnissen in Kupferlegierungen der genannten Art bei Temperaturen in nicht unmittelbarer Nähe des Matrixschmelzpunkts unter ausschließlicher Betrachtung von Einzelleerstellen erfolgen.
Für die Untersuchungen scheint das Kupfer-Germaniumsystem (Abb.1) in vielfacher Hinsicht geeignet.

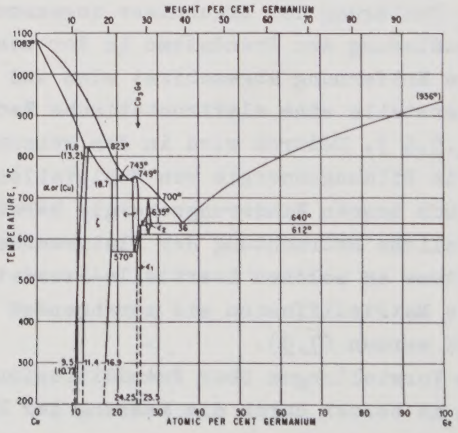


Abb. 1 : Zustandsdiagramm des Cu-Ge-Systems

Die Fremddiffusion des Germaniums ist schon mehrfach gemessen (15,16,17) und ihre Aktivierungsenergie in guter Übereinstimmung mit der Le Claireschen Theorie (5) gefunden worden. Daher ist es interessant, diese Untersuchungen auf die Platzwechselfrequenzen der Leerstelle an einem Germaniumatom durch die Messung des Isotopieeffekts auszudehnen. Insbesondere kann eine Aussage darüber erhalten werden, in welchem Maße das aktivierte Fremdatom in der Sattelpunktslage mit dem Gitter wechselwirkt.
Im Gegensatz zum differenzierten Bild der Fremddiffusion in der unendlichen Verdünnung existiert bisher keine allgemeine Vorstellung über die Diffusion in den konzentrierten α-Mischkristallen dieser Legierungen.
Der charakteristische Verlauf der Fremddiffusion von Zinn, Indium und Cadmium in Silber (18,1) in der doppellogarithmischen Auftragung, Abb. A1 im Anhang, läßt jedoch auch hier systematische Zusammenhänge der Fremddiffusion mit der Stellung des Zusatzelements im Periodensystem erwarten. Untersuchungen der chemischen Diffusion (15) im Kupfer-Germanium α-Mischkristall deuten einen ähnlichen Verlauf für die Germaniumdiffusion an, deren genaue Messung mit geeigneten Tracern darüber hinaus die Möglichkeit bietet, einen Zusammenhang mit Fehlstellenbildungsenergien im α-Mischkristall des Systems herzustellen. (19, 20)
Ferner soll versucht werden, den Korrelationsfaktor von Germanium in Kupfer-Germanium Legierungen abzuschätzen und dessen Einfluß auf den Verlauf der Tracerdiffusion in Abhängigkeit vom Fremdatomgehalt zu diskutieren. Vergleichbare Messungen in ähnlichen Systemen liegen auch hier bisher nur im Cu-Zn α-Mischkristall vor (9).
Schließlich soll aus den chemischen Diffusionskoeffizienten und den Tracerdiffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung der Darkenschen Gleichung (21,15) der thermodynamische Faktor errechnet und kritisch an Hand von thermodynamischen Legierungsdaten (22,23) diskutiert werden.

2. Definitionen und allgemeine Grundlagen der Diffusion

2.1 Definitionen und Verknüpfungen der Diffusionskoeffizienten

In einem Konzentrationsgradienten zweier miteinander verschweißter Metalle oder Legierungen ist in linearer Näherung der Fluß der Atomarten A oder B bezüglich einer Gitterebene dem Gradienten der Volumenkonzentration dieser Teilchen proportional:

$$J_i = - D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \qquad \left[C_i\right] = \frac{\text{Atome}}{cm^3} \tag{2.1}$$

Die hierdurch definierten Größen D_i , i = A,B, werden als intrinsische Diffusionskoeffizienten bezeichnet (21).
Mit ihrer Hilfe läßt sich die Kontinuitätsgleichung der Festkörperdiffusion herleiten:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \cdot \left[\left(D_A \bar{V}_B C_B + D_B \bar{V}_A C_A \right) \cdot \frac{\partial C_i}{\partial X} - C_i \cdot \int_{-\infty}^{x} \frac{\left(D_A \bar{V}_B C_B + D_B \bar{V}_A C_A \right) \left(\frac{\partial \bar{V}_B}{\partial C_A} \right) \left(\frac{\partial C_A}{\partial X} \right)^2}{\bar{V}_B C_A} \right] \tag{2.2}$$

$\bar{V}_i$ sind die partiellen Molvolumina der Komponenten A,B (24).
In dieser Darstellung genügt jedoch schon ein Diffusionskoeffizient:

$$\tilde{D} = D_A C_B \bar{V}_B + D_B C_A \bar{V}_A \tag{2.3}$$

$\tilde{D}$ heißt üblicherweise chemischer Diffusionskoeffizient.
Die Gleichung (2.3) nimmt im Fall konstanter und gleicher partieller Molvolumina die vertraute Form der Darkenschen

Gleichung an:

$$\tilde{D} = N_A D_B + N_B D_A \qquad (2.4)$$

N_j=Molenbrüche (25) . Von diesen Koeffizienten, die in einem Konzentrationsgradienten gemessen werden, sind die Tracerdiffusionskoeffizienten D_i^* (i= A,B) zu unterscheiden, die den Platzwechsel von Traceratomen A,B in einer sonst homogenen Legierung AB beschreiben. Howard und Lidiard (26) zeigen in einer thermodynamischen Analyse, daß im allgemeinen der oft angenommene Zusammenhang (25)

$$D_i = D_i^* \cdot \phi \qquad (2.5)$$

nicht gültig sein kann. Auf den thermodynamischen Faktor ϕ

$$\phi := \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln N_i} \qquad (2.6)$$

(a_i thermodynamische Aktivität)soll im folgenden ausführlich eingegangen werden.
Manning berechnet in einer kinetischen Theorie, die allerdings Wechselwirkungen zwischen den Legierungspartnern und den Leerstellen nicht zuläßt (Modell der statistischen Legierung) (27, 28, 29, 21), die Einwirkung des Leerstellenstroms $J_v = -(J_A + J_B)$ auf die intrinsischen Flüsse J_i (i = A,B.) Er findet die Gleichungen:

$$D_i = D_i^* \cdot \phi \; r_i \qquad (2.7)$$

$$r_i = 1 + \frac{\frac{\partial N_A}{\partial x} \cdot 2 N_i (D_A^* - D_B^*)}{\frac{\partial N_i}{\partial x} \cdot M_o (N_A D_A^* + N_B D_B^*)} \qquad \frac{\partial N_A}{\partial x} = -\frac{\partial N_B}{\partial x} \qquad (2.8)$$

wirkung in sehr verdünnten Legierungen nicht unmittelbar möglich. Je nach Größe des Quotienten

$$\beta = \frac{D_B^+}{D_A^+} \tag{2.9}$$

(B sei die schnellere Komponente) erhält man einen "verbotenen Konzentrationsbereich" (28), innerhalb dessen die Manningsche Theorie negative intrinsische Diffusionskoeffizienten liefern würde, was natürlich aus physikalischen Gründen ausgeschlossen werden muß.
(β, N_B) Paare des "erlaubten Bereichs" müssen folgender Ungleichung genügen:

$$N_B > \frac{2\beta - (M_o + 2)}{(M_o + 2)(\beta - 1)}$$

Diese Einschränkung der Theorie versucht ein Ansatz von Heumann (36) zu beheben, der auf thermodynamischer Grundlage und Teilen der Manningschen Rechnung beruhend, Beziehungen zwischen Tracer- und intrinsischen Diffusionskoeffizienten angibt, die Bindungen zwischen den Atomen und Leerstellen zulassen. Während der Leerstellenflußeffekt sich sehr stark auf die intrinsischen Diffusionskoeffizienten auswirkt, ist sein Einfluß auf den chemischen Diffusionskoeffizienten gering, wie folgende Gleichungen zeigen mögen:

Manning

$$\tilde{D} = \phi (N_A D_B^+ + N_B D_A^+) \cdot S \tag{2.10a}$$

$$S = 1 + \frac{2 N_A N_B (D_A^+ - D_B^+)^2}{\bar{D}^+ M_o (N_A D_B^+ + N_B D_A^+)} \tag{2.10b}$$

$$\bar{D}^{+} = N_A D_A^{+} + N_B D_B^{+} \qquad (2.1o\ c)$$

Für S gilt in kfz Legierungen: $S_{max} \leq 1.28$ mit typischen Werten $S \leq 1.o7$ (27)

Heumann

$$\tilde{D} = \phi\,(N_A D_B^{+} + N_B D_A^{+})\cdot S + K^{+}\phi\, D_B^{+} \qquad (2.1o\ d)$$

$$K^{+} = N_A \frac{D_A^{+}}{D_B}\left(\frac{1}{f_o} - \frac{1}{\bar{f}_A}\right) + N_B\left(\frac{1}{f_o} - \frac{1}{\bar{f}_B}\right) \qquad (2.1o\ e)$$

Dabei ist f_o der geometrische Korrelationsfaktor des Reinmetalls (Kap. 2.2.1) und $\bar{f}_A$, $\bar{f}_B$ sind nach Heumann Mittelwerte der Korrelationsfaktoren der Atome, die einer Leerstelle nach einem Sprung mit einem A oder B Atom benachbart liegen. (Bei Manning $\bar{f}_j = f_o \quad j = A,B$).
Für den Fall $\beta = 1o$ und $N_B = o.o1$, einem Wertepaar, das in Mannings verbotener Zone liegt, findet der Autor: (36)
$K^{+} = o.oo26$. Das heißt, selbst im Fall stärkerer Bindung sind die Modifikationen des Manningschen statistischen Formalismus für den chemischen Diffusionskoeffizienten sehr gering. Wenn auch die Richtigkeit der Heumannschen Gleichungen noch zu prüfen bleibt, so zeigt doch eine Plausibilitätsbetrachtung , daß Bindungseinflüsse keine großen Änderungen im Leerstellenflußterm S erwarten lassen: Es gelte die Darkensche Gleichung (2.4):

$$\tilde{D} = (1 - N_B)\, D_B\left(1 + \frac{N_B}{1 - N_B}\cdot\frac{D_A}{D_B}\right) \qquad (2.4\ a)$$

Im Bindungsfall bleibt ein Teil der Leerstellen an die schnelleren Atome B gekoppelt. Im Vergleich zum statistischen Fall verkleinert sich der intrinsische Diffusionskoeffizient D_B und vergrößert sich in stärkerem Maße der intrinsische Diffusionskoeffizient D_A (37). In bezug auf den chemischen Diffusionskoeffizienten verlaufen diese Korrekturen kompensatorisch. Man darf daher die Gl. (2.1oa) auch als sehr gute Beschreibung des chemischen Diffusionskoeffizienten in der "verbotenen Zone" betrachten.

$$\tilde{D} = D_B^* \cdot \phi \cdot F \qquad (2.1oa)$$

$$F = \left(1 - \frac{\beta - 1}{\beta} N_B\right)\left(1 + \frac{2 N_A N_B (1 - \beta)^2}{M_o (N_B + \beta N_A)(N_A + \beta N_B)}\right) \qquad (2.11)$$

In dieser Schreibweise (15,38) fasst man F als Korrekturfaktor auf,der in nicht zu konzentrierten Legierungen nur geringfügig den direkten Zusammenhang zwischen chemischem Diffusionskoeffizient und dem Produkt aus thermodynamischen Faktor und Tracerdiffusionskoeffizient beeinflußt. (Abb. A2) F liegt in verdünnten Legierungen des genannten Typs zwischen:

$$0.95 \leq F \leq 1.03 .$$

2.1.1 Der thermodynamische Faktor

Durch eine gleichzeitige Messung von $\tilde{D}$ und D_B^* kann der thermodynamische Faktor sehr genau berechnet werden. Seine Kenntnis ist eine Voraussetzung zur Auswertung stationärer Elektro- und Thermotransportmessungen (39, 40,41) in nichtverdünnten Legierungen. Üblicherweise berechnet man ihn aus Daten der thermodynamischen Aktivität. Deren genaue

Messung (62) ist jedoch von einer verläßlichen Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung des Systems abhängig (63,64). Die hier beschriebene Methode erlaubt dagegen , den thermodynamischen Faktor unmittelbar aus einem Quasigleichgewicht zu ermitteln. Aus der Definitionsgleichung des thermodyna - mischen Faktors folgt unmittelbar (15):

$$\phi(N_B,T) = \left(1 + \frac{N_B}{RT_o}\cdot\frac{\partial\Delta\mu_B^{Ex}}{\partial N_B}\right) + \frac{N_B}{R}\,\frac{\partial\Delta\bar{H}_B}{\partial N_B}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)$$

(2.12)

Es ist daher bei bekannter Mischungsenthalpie ΔH durch Integration von Gl. (2.12) möglich, das chemische Exzesspotential $\Delta\mu_B^{Ex}$ der Fremdatome B bis auf eine anpassbare Konstante zu berechnen.

2.2 Fremddiffusion im Mischkristall

Während der chemische Diffusionskoeffizient die lokale makroskopisch beobachtete Konzentrationsänderung einer Probe bestimmt, also neben der Beweglichkeit der beteiligten Komponenten in einem Konzentrationsgradienten durch den thermodynamischen Faktor die thermochemischen Eigenschaften des Systems explizite berücksichtigt werden, ist der Tracerdiffusionskoeffizient D_i^* ein Maß für die effektive Beweglichkeit eines Traceratoms i in einer sonst homogenen Legierung. In kfz Legierungen ist seine allgemeine Form (8):

$$D_i^* = \frac{1}{6} \cdot \lambda^2 \cdot f_i \cdot \langle w_i \rangle \qquad (2.1)$$

In dieser Gleichung ist λ der nächste Nachbar Abstand und $\langle w_i \rangle$ die mittlere Platzwechselrate pro Atom der Sorte i. Der Korrelationsfaktor f_i trägt der Tatsache Rechnung, daß im allgemeinen zwei aufeinanderfolgende Sprünge eines bestimmten Traceratoms statistisch nicht voneinander unabhängig sind (21)

$$f_i := \frac{D_i^{ac.}}{D_{i\,rand.}} \qquad (2.2)$$

$D_i^{ac.}$ gibt den gemessenen Tracerdiffusionskoeffizienten D_i^* an, während mit $D_{i\ rand.}$ der "Random Walk" Diffusionskoeffizient eines Atoms der Sorte i bezeichnet ist. Es soll schon hier vermerkt werden, daß ein analytischer Zusammenhang des Korrelationsfaktors f_i mit der Platzwechselrate $\langle w_i \rangle$ und den möglichen Frequenzen w_j der Atome der Art $j \neq i$ bisher nur für den Fall der unendlichen Verdünnung und in konzentrierten Lösungen für das Modell der statistischen Legierung angegeben

werden kann. (Kap. 2.2.1, 6.2).
Eine vollständige Theorie realer Legierungen hat zu berücksichtigen, daß f_i im allgemeinen von allen Frequenztypen einer Legierung abhängig ist, in nicht statistischen Legierungen also eine große Zahl von Konfigurationen mit sehr unterschiedlichen Sprungtypen betrachtet werden müssen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist es jedoch nur möglich, die Korrelation eines Fremdatomtracers an Hand der zwei angegebenen Grenzfälle zu diskutieren und ihren numerischen Wert, d.h. ihren Einfluß auf den Konzentrationsgang der Fremddiffusion durch Messung des Isotopieeffekts (Kap. 2.2.1) abzuschätzen. Bei diesem Vorgehen ist es dann möglich, den Faktor $\langle w_i \rangle$ separat zu erfassen und zu versuchen, seine Konzentrationsabhängigkeit im hier zu untersuchenden Kupfer-Germanium-System oder in ähnlichen α-Mischkristallen im Rahmen eines einfachen Modells anzugeben.

2.2.1 Korrelationsfaktoren

Wenn jeder Sprungvektor eines Atoms gleiche Länge und mindestens zweifache Rotationssymmetrie besitzt, kann dessen Korrelationsfaktor in der Form

$$f_i = \frac{1 + \langle \cos\Theta \rangle}{1 - \langle \cos\Theta \rangle} \qquad (2.3)$$

angegeben werden (21). Der mittlere Kosinus des Winkels zweier aufeinanderfolgender Sprünge eines Atoms i (Sprungrate w_i) ist:

$$\langle \cos\Theta \rangle = - \frac{w_i}{w_i + \sum_s F_s w_s} \qquad (2.4)$$

Die Summation: $\sum_s F_s w_s$ ist über alle nächsten Nachbarn der betrachteten Leerstelle mit Ausnahme des Atoms i zu erstrecken. Diese Summe gibt die "effektive Dissoziations - frequenz" (42) der Leerstelle von seiner in bezug auf das Traceratom nichtstatistischen Position an.
Im Falle der unendlichen Verdünnung werden die Voraussetzungen eines solchen Konzepts bei der Berechnung des Fremdkorrelationsfaktors in kfz Legierungen erfüllt, während dies in Legierungen im allgemeinen nicht der Fall ist.
Zum einen besitzen die Sprungvektoren nicht die notwendige Symmetrie, zum anderen wäre im Hinblick auf die Konzentrations- und Konfigurationsabhängigkeit der Tracersprünge die Einführung einer großen Anzahl von Parametern notwendig.

Eine Näherung, in der die erforderliche Symmetrie hergestellt wird, liefert auch hier das Modell der statistischen Legierung von Manning. In ihm wird die Bewegung eines Traceratoms i ($i = A^+, B^+$) in einer Matrix von Durchschnittsatomen (Nichttracern) betrachtet. Dazu benötigt man lediglich die Platzwechselfrequenzen w_i ($i = A^+, B^+$) und die mittlere Frequenz der Nichttraceratome $w = N_A \cdot w_A + N_B \cdot w_B$, wobei die w_i konfigurationsunabhängig sind.
In diesen Fällen folgt mit der Bezeichnung

$$H = \sum_s F_s w_s \qquad (2.5)$$

sofort die allgemeine Form des Korrelationsfaktors

$$f_i = \frac{H}{2w_i + H} \qquad (2.6)$$

Die effektive Dissoziationsrate H hängt nicht von der Platzwechselfrequenz w_i des Traceratoms ab.
Für zwei Isotope verschiedener Massezahlen m_α , m_β eines Elements (2) gilt dann:

$$f_2^\alpha = \frac{H^\alpha}{2w_2^\alpha + H^\alpha} \qquad f_2^\beta = \frac{H^\beta}{2w_2^\beta + H^\beta} \qquad (2.7)$$

Mit Hilfe der Gleichung (2.1) folgt:

$$\left(\frac{D_2^\alpha}{D_2^\beta} - 1\right) = \left(\frac{w_2^\alpha}{w_2^\beta} - 1\right)\left[1 - \left(1 - f_2^\alpha\right)\left(\frac{\frac{w_2^\alpha}{w_2^\beta} - \frac{H^\alpha}{H^\beta}}{\frac{w_2^\alpha}{w_2^\beta} - 1}\right)\right] \qquad (2.8)$$

Le Claire zeigt, daß in sehr guter Näherung $H^{\alpha} = H^{\beta}$ ist (43,44) und Gl. (2.8) vereinfacht sich zu:

$$\frac{D_2^{\alpha}}{D_2^{\beta}} - 1 = f_2^{\alpha} \left(\frac{w_2^{\alpha}}{w_2^{\beta}} - 1 \right) \qquad (2.8\,a)$$

Auf der Grundlage einer Vielkörperrechnung für das Frequenzspektrum des diffundierenden Atoms in der Sattel - punktslage erhalten Vineyard (45), Mullen (46) und Le Claire (43) den Zusammenhang zwischen Platzwechselfrequenzen und Massen der Isotope:

$$\frac{w_2^{\alpha}}{w_2^{\beta}} - 1 = \Delta K \left(\left(\frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} \right)^{1/2} - 1 \right) \qquad (2.9\ )$$

ΔK , $0 \leq \Delta K \leq 1$ ist der Bruchteil der kinetischen Energie des aktivierten Atoms in der Sattelpunktslage, der mit der Bewegung in Sprungrichtung verbunden ist.
Le Claire (43) schätzt ebenfalls die Differenz $\Delta f = f^{\alpha} - f^{\beta}$ ab und findet z.B. $\Delta f / f \leq 0.028$ für $m^{\beta}/m^{\alpha} = 1.13$ und $\bar{f} = 0.5$. (Diese Daten entsprechen den hier vorliegenden experimentellen Gegebenheiten).
Man kann daher durch Messung der Diffusionskoeffizienten zweier Isotope unterschiedlicher Masse einer Atomart deren mittleren Korrelationsfaktor bestimmen, vorausgesetzt die Größe ΔK kann geeignet angegeben werden.

$$f\,\Delta K = \frac{\frac{D_2^{\alpha}}{D_2^{\beta}} - 1}{\left(\frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} \right)^{1/2} - 1} =: E \qquad (2.10\ )$$

2.2.2 Berechnung der mittleren Platzwechselrate $\langle w_2 \rangle$

Die allgemeine Berechnung von $\langle w_2 \rangle$ hat so zu erfolgen, daß die totale Sprungrate der Fremdatome (2) auf ihre Anzahl bezogen wird. Im Fall der unendlichen Verdünnung, wo höchstens Komplexe mit einem Fremdatom an einer Leerstelle betrachtet werden müssen und Fremdatome ausschließlich mit einer Frequenz w_2 mit Leerstellen platzwechseln können, läßt sich $\langle w_2 \rangle$ sofort angeben:

$$\langle w_2 \rangle = 12 \cdot w_2 \cdot EXP\left(-\frac{G_o^f - G_{B1}}{RT}\right) \qquad (2.11)$$

Dabei soll mit G_o^f die freie Bildungsenthalpie einer Leerstelle im reinen Matrixmaterial und mit G_{B1} die freie Bindungsenthalpie einer Leerstelle an ein benachbartes Fremdatom bezeichnet sein.
Eine allgemeine Berechnung von $\langle w_2 \rangle$ in nichtverdünnten, nicht idealen Legierungen scheitert auch in diesem Fall an der Vielzahl der möglichen Sprungtypen in den zahlreichen denkbaren Legierungskonfigurationen.
Es existiert daher bisher nur ein Modell von Bocquet (47), in dem versucht wird, in relativ stark verdünnten Legierungen ($N_{Fremd} \leq 0.02$) einen linearen Verlauf des Fremddiffusionskoeffizienten mit der Konzentration zu beschreiben:

$$D_2^*(N_2) = D_2^*(0) \cdot (1 + B \cdot N_2)$$

Dazu ist es notwendig, neben w_2 drei weitere Fremdatomfrequenzen einzuführen: w_{21} als Platzwechselrate, wenn Fremdatompaare nächste Nachbarn einer Leerstelle sind, w_{23}, wenn einem Fremdatom-Leerstelle-Paar ein weiteres Fremdatom als zweitnächster Nachbar assoziiert ist. Ferner wird vorausgesetzt, daß sowohl der Korrelationsfaktor als auch die Wechselwirkungsenergie zweier benachbarter Fremd-

atome ($-\Delta U$) und die eines Leerstelle-Fremdatomkomplexes ($-\Delta E \triangleq H_{B1}$) unabhängig von der Konzentration ist.

Die Berücksichtigung der Bildungswahrscheinlichkeiten von 23 verschiedenen Konfigurationen innerhalb der viertnächsten Nachbarn einer Leerstelle auf die obengenannten vier Platzwechselfrequenzen liefert die Beziehung:

$$B = -18 + \left(4 \cdot \frac{w_{21}}{w_2} \cdot EXP\left(-\frac{\Delta U}{RT}\right) + \frac{7 w_{23}}{w_2} \right) \cdot EXP\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) + 7 \frac{w_{24}}{w_2} \cdot EXP\left(-\frac{\Delta U}{RT}\right) \qquad (2.12)$$

Experimentell ergibt sich die Schwierigkeit, aus dem gemessenen D_2 (N_2) Verlauf einen linearen Term eindeutig zu separieren und in dem kleinen Bereich von $N_2 \leq 0.02$ sieben Parameter anzupassen, von denen höchstens drei, nämlich ΔE, ΔU und w_2, aus unabhängigen Experimenten gewonnen werden können.

Darüber hinaus zeigt die Abb. A1 deutlich, daß der $D_2^+(N)$-Verlauf schon bei geringen Fremdatomkonzentrationen nichtlinear ist; daher ist es sicher berechtigt, ein einfaches Modell der Fremddiffusion zu entwickeln, das dann zwangsläufig ein weniger differenziertes Bild vom Platzwechsel der Fremdatome in konzentrierten Legierungen bietet, dafür aber einen größeren Gültigkeitsbereich hat.

Diesem Modell liegt eine Vorstellung über die Leerstellenbildung und die Verteilung von Fremdatomen an diesen Fehlstellen zugrunde (19), das auf folgenden Annahmen basiert:

i) Nur nächste Nachbarn wechselwirken mit einer Leerstelle. Jede Konfiguration von i Fremdatomen an einer Leerstelle, der Molenbruch eines solchen Komplexes sei mit C_{Ki} bezeichnet, hat eine mittlere Bindungsenthalpie H_{Bi} .

ii) Der Mittelwert der Konzentration aller Komplexe C_{Ki} bleibt zeitlich konstant.

iii) Die Komplexe können als diskrete Anordnung behandelt werden, deren Überlappungen vernachlässigt werden können.

Die Voraussetzung (i) ist in den betrachteten Edelmetall-legierungen sicher eine gute Näherung (6). Bei Leerstellen-konzentrationen von $C_v \leq 10^{-3}$ darf der Anteil sich überschneidender Komplexe sicher vernachlässigt werden.

Die Leerstellen sind dann gemäß Gl. (2.13) folgendermaßen verteilt:

$$C_v = C_o + \sum_{i=1}^{12} C_{Ki} \qquad (2.13)$$

wobei mit C_o der Molenbruch der freien Leerstellen bezeichnet sei. In der Schreibweise des Reaktionsgleichgewichts gilt (19):

$$C_{Ki} = C_o \cdot N_{frei}^{i} \cdot s_i \cdot EXP\left(\frac{H_{Bi}}{RT}\right) \qquad (2.14)$$

wobei N_{frei} den Molenbruch der nichtassoziierten Fremd-atome angibt und S_i die Zahl der möglichen Anordnungen der Fremdatome im Komplex C_{Ki} berücksichtigt.
Gl. (2.13) kann dann auch

$$C_v = C_o\left(1 + \sum_{i=1}^{12} N_2^{i} s_i EXP\left(\frac{H_{Bi}}{RT}\right)\right) \; ; \; s_i = \binom{12}{i} \qquad (2.15)$$

geschrieben werden, wobei im Hinblick auf die geringe Leerstellenzahl im Vergleich zu N in nicht sehr verdünnten Legierungen N_{frei} durch N ersetzt ist.

Für den Assoziationsgrad α_i erhält man mit Gl. (2.15):

$$\alpha_i = \frac{C_{K_i}}{C_v} = \frac{N_2^i s_i \, EXP(\frac{H_{Bi}}{RT})}{1 + \sum_{i=1}^{12} N_2^i s_i \, EXP(\frac{H_{Bi}}{RT})} \qquad (2.16)$$

Im statistischen Grenzfall ($H_{Bi} = o$) zeigt Sander (19), daß Gleichung (2.16) in sehr guter Übereinstimmung mit der dann exakten Bernoulli-Verteilung ist: (siehe auch für α_o Tabelle A1 im Anhang.)

$$\alpha_i^B = \binom{12}{i} (1 - N_2)^{12-i} N_2^i \qquad (2.17)$$

Zur Berechnung der gesamten Platzwechselrate Ω der Fremdatome sind die Beiträge aus den einzelnen Komplexen aufzusummieren:

$$\Omega = \sum_{i=1}^{12} i \Gamma_i \alpha_i C_v \qquad (2.18)$$

Mit Γ_i sei die durchschnittliche Platzwechselrate eines Fremdatoms im Komplex i bezeichnet. An dieser Stelle wird entscheidend vorausgesetzt, daß die Konfigurationen über - nächster Nachbarn der Leerstelle, deren mittlere Atomzu - sammensetzung sich durch Zulegieren ändert, ohne großen Einfluß auf die Austauschrate eines nächsten Nachbaratoms mit der Leerstelle ist. Dies ist sicher die bisher stärkste Einschränkung, die aber bei einer möglichen Erweiterung des

Modells auf übernächste Nachbarn eleminiert werden könnte.

Mit Gleichung (2.18) erhält man unmittelbar den gewünschten Fremddiffusionskoeffizienten:

$$D_2^+(N_2) = \frac{1}{6}\cdot\lambda^2 f_2\cdot\frac{1}{N_2}\cdot\sum_{i=1}^{12} i\cdot\alpha_i\cdot C_v\cdot\Gamma_i \qquad (2.19)$$

Gleichung (2.19) sollte mindestens zwei Grenzfällen genügen:

1. Unendliche Verdünnung:
   Für $N \longrightarrow o$ folgt aus (2.19)

$$D_2^+(O) = \frac{1}{6}\cdot\lambda^2 f_2\cdot(12\cdot\Gamma_1 C_o \,EXP(\frac{H_{B1}}{RT})) \qquad (2.2o)$$

   Mit $\Gamma_1 \triangleq w_2$ und $c_o = c_v$ stimmt der Klammerausdruck mit (2.11) überein.

2. Statistische Legierung:

   Die statistische Legierung ist durch die Forderung $\Gamma = \Gamma_i = \Gamma_j \; i \neq j$ und $H_{Bi} = o$ gekennzeichnet. Für sie läßt sich der Fremddiffusionskoeffizient sowohl mit der richtigen Verteilung α_i^β (Gl. 2.17) der Fremdatome als auch in der vorgestellten Näherung (Gl. 2.16) berechnen:

$$\langle w_2\rangle = \Gamma\cdot C_v\cdot\alpha_o\cdot\sum_{i=1}^{12} i\cdot N_2^{i-1}\cdot s_i \qquad (2.21)$$

$$\langle w_2\rangle_\beta = \Gamma\cdot C_v\cdot\sum_{i=1}^{12} i\cdot N_2^{-1}\cdot\alpha_i^\beta \qquad (2.22)$$

Die Ergebnisse in Tabelle A1 im Anhang zeigen, daß die Bernoulli-Verteilung das theoretisch richtige Ergebnis von

$$\langle w_2 \rangle_{stat.} = 12 \cdot C_v \cdot \Gamma \qquad (2.23)$$

wiedergibt, während die Näherung gemäß Gleichung (2.16) im betrachteten Fremdatombereich eine maximale Abweichung von weniger als 8% aufweist. (In beiden Fällen ist die Summation bis i = 6 erstreckt worden. Im Ergebnis sind sehr geringe Rundungsfehler enthalten).

Das vorgestellte Modell eröffnet in Systemen mit starker Fremdatom-Leerstelle-Wechselwirkung die Möglichkeit, die mittlere Platzwechselrate der Fremdatome in diskreten Fremdatom-Leerstelle-Komplexen zu erfassen. Bei Vorliegen genau gemessener Leerstellenbildungsenergien können dann einerseits die Beiträge der einzelnen Komplexe zur Fremddiffusion abgeschätzt und andererseits ihre systematischen Zusammenhänge mit ähnlichen Legierungssystemen untersucht werden.

3. Messmethoden

3.1. Fremddiffusion

In einer Probe homogener Konzentration sind bei isothermer Versuchsführung die Selbst- beziehungsweise Fremddiffusionskoeffizienten Konstanten, so daß die 2. Ficksche Gleichung in diesen Fällen

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \qquad (3.1.)$$

lautet. Sie ist je nach Wahl der Randbedingungen eine Grundgleichung zur Auswertung verschiedener Standardverfahren, den gewünschten Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. (48, 49, 50, 1). Wird auf die Stirnseite einer Probe eine dünne Schicht der Dicke h aufgalvanisiert oder aus dem Vakuum aufgedampft und die Probe eine Zeit t isotherm geglüht, so genügt der Konzentrationsverlauf der aufgebrachten Spezies nach der Zeit t : $h \leq 0.2 \cdot (D \cdot t)^{1/2}$, der Gleichung (1):

$$\frac{I}{I_o} = \frac{1}{(\pi D t)^{1/2}} \, EXP\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \qquad (3.2.)$$

Die Verwendung radioaktiver Isotope hoher spezifischer Aktivität erlaubt einerseits eine einfache Identifizierung der diffundierenden Atome sowohl in Reinmetallen als auch in Legierungen und bietet zum anderen die Möglichkeit, Konzentrationsverläufe über mehrere Dekaden zu verfolgen. Aus der Auftragung der logarithmischen Intensität gegen das Quadrat der Eindringtiefe läßt sich der gewünschte Diffusionskoeffizient als Steigungsfaktor mit großer Genauigkeit erhalten.

3.2. Chemische Diffusion

Der chemische Diffusionskoeffizient $\tilde{D}$ wird üblicherweise mit der Randbedingung des zweifach unendlichen Halbraums bestimmt.

Dann nämlich lautet die allgemeine Lösung der Gl.(2.2) (51,52)

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t}\frac{\partial x}{\partial C_1}\left[(1 - C_1(\bar{V}_1 - \bar{V}_2)) \cdot \int_{C_1(-\infty)}^{C_1(x)} x\,dC_1 + \bar{V}_2 C_1 \cdot \int_{C_1(-\infty)}^{C_1(x)} \frac{\bar{V}_1 - \bar{V}_2}{\bar{V}_2} \cdot x \cdot dC_1\right] \qquad (3.3)$$

Hierbei ist zu beachten, daß der Ursprung stets an den Ort der Schweißebene für t=o gelegt wird. Van Loo (53) zeigt, daß dieser Ort mit dem der Matanoebene übereinstimmt, wenn nur ein Partner des Diffusionspaares zu Beginn der Glühung als reines Metall vorgelegen hat. Eine weitere Vereinfachung der Gl. (3.3) ergibt sich daraus, daß für alle α-Misch-kristalle von 1B Edelmetallen mit Legierungspartnern positiver Überschußwertigkeit die partiellen Molvolumina $\bar{V}_i$ nahezu konstant sind und sich aus der Gl. (3.3) herausheben.
Die Elektronenstrahlmikrosonde eignet sich in ganz besonderer Weise zur Aufnahme des Konzentration-Wegprofils (54), zu dessen Analyse üblicherweise numerische Methoden herangezogen werden (15, 55). Durch mehrfache Messung des Konzentrationsverlaufs in einer Probe verringern sich die Auswertungsfehler soweit, daß bei sorgfältiger Durchführung chemischer Diffusionsexperimente annähernd die Genauigkeit von radioaktiven Messungen in den gleichen Systemen erhalten werden kann (15).

3.3 Isotopieeffekt

Die Fremddiffusionskoeffizienten zweier Isotope eines Elements positiver Überschußladung in einem Edelmetall unterscheiden sich selten um mehr als 5%. Nur ihre simultane Diffusion läßt die Genauigkeit erwarten, die notwendig ist, um den in Gl. (2.10) beschriebenen Isotopieeffekt zu messen; denn in diesem Fall bleiben Fehler in der Zeit- oder Temperaturmessung ohne Einfluß auf das Versuchsergebnis.
Bringt man die beiden Isotope in der Anordnung der dünnen Schicht auf die Probe, so ergeben sich nach hinreichender

Glühzeit folgende Konzentrationsverläufe mit der Eindringtiefe x :

$$I_1 = \frac{I_1^\circ}{(\pi D_2^\alpha t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_2^\alpha t}\right) \qquad I_2 = \frac{I_2^\circ}{(\pi D_2^\beta t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_2^\beta t}\right) \tag{3.4}$$

Durch Logarithmieren des Intensitätsverhältnisses folgt unmittelbar

$$\ln \frac{I_1}{I_2} = \text{const.} - \ln I_1 \left(\frac{D_2^\alpha - D_2^\beta}{D_2^\beta}\right) \tag{3.5}$$

Es sind verschiedene Methoden möglich, das Intensitätsverhältnis der beiden Isotope an jedem Ort der Diffusionszone zu erhalten. Übliche massenspektrometrische Analysenverfahren (56, 57, 58) haben neben geringer quantitativer Nachweisempfindlichkeit infolge von Fremdanregung den Nachteil, ausschließlich auf die Untersuchung des Isotopieeffekts von Fremdatomen in reinen Metallen beschränkt zu sein. Diese Einschränkung gilt ebenfalls für die neuerdings zu erwartenden Messungen mit der Ionenstrahlmikrosonde. Dagegen hat sich auch in Legierungen die Verwendung geeigneter radioaktiver Isotopenpaare, deren Verfügbarkeit allerdings nur bei einer geringen Zahl der wünschenswerten Diffusionspaarungen gewährleistet ist (2, 3), in Verbindung mit Schichtteilungsverfahren bestens bewährt.

4. Experimentelle Durchführung

4.1 Probenherstellung

Bei der Probenherstellung aus Kupfer-Germanium-Legierungen konnte auf Erfahrungen zurückgegriffen werden, die im Zusammenhang mit Messungen der chemischen Diffusion (15) in diesem System gewonnen wurden.
Als Ausgangsmaterial diente Kupfer der Fa. Degussa mit einer Reinheit von 99.998 At% Cu und Germanium mit einem spezifischen Widerstand von 5o Ω/cm.
Zum Zwecke einer guten Homogenisierung wurden sechs Legierungschargen zwischen ein und neun Atomprozent Germanium unter einem Vakuum von $1o^{-5}$ Torr im Mittelfrequenzofen erschmolzen. Die so gewonnenen Legierungsrohlinge von etwa 1o mm Durchmesser und 15o mm Länge konnten nun in geschlossenen Graphittiegeln in einen Bridgmanofen eingesetzt und unter Hochvakuum erneut aufgeschmolzen werden. Bei der anschließenden Erstarrung aus der Schmelze erfolgte der Wärmefluß im wesentlichen radial, so daß starke Seigerungen nur in dieser Richtung zu erwarten waren.
Solche Konzentrationsinhomogenitäten ließen sich dann durch 4 - 5 wöchige Temperung der Proben, etwa $5o^{o}C$ unterhalb des jeweiligen Legierungsschmelzpunktes, beseitigen, wobei teilweise das ohnehin schon grobe Korn vergrößert wurde.
Nach Beendigung der Homogenisierung konnte dann mit einer Elektronenstrahlmikrosonde sowohl radial als auch in Längsrichtung ein Konzentrationsprofil der einzelnen Chargen aufgenommen und mit Hilfe vorhandener Legierungsstandards die tatsächliche Konzentration mit einem Fehler von maximal einem Prozent ermittelt werden (59, 6o).
Diese Legierungen dienten zur Herstellung aller Proben zur Messung der chemischen Diffusion, der Fremddiffusion, des Isotopieeffekts und der Fehlstellenbildungsenergien mit Hilfe der Positronenvernichtung. (2o)

Der Einfluß unterschiedlicher Probenbeschaffenheit auf die erhaltenen Ergebnisse wird so vermieden (61,65)
Im Hinblick auf eine möglichst hohe Aktivität der aufgetragenen Tracerschicht wurden zylindrische Proben mit 9.6mm Durchmesser und 12 mm Länge gefertigt, wobei die auf einen Durchmesser von 8 mm verjüngten unteren Probenhälften eine Aufnahme in die Spannzange einer Präzisionsdrehbank gestatteten.
Eine ausführliche Beschreibung der Fertigung von Proben zur Messung der chemischen Diffusion ist in (15) erfolgt.

4.2. Radioaktive Beschichtung

Drei Methoden sind gebräuchlich, einen Tracer in der Anordnung der dünnen Schicht auf eine Probe aufzubringen:
Durch Bedampfung, durch Auftrocknen und durch galvanische Abscheidung. Das zuletzt genannte Verfahren bot sich bei den geplanten Untersuchungen ganz besonders an, weil systematische Untersuchungen im Kupfer-Germaniumsystem vorlagen (17,66) und außerdem ein hierzu geeignetes Isotop, Ge 68 als Germaniumchlorid in saurer Lösung, bei der Fa. New England Nuclear erhältlich war.
Das durch die Reaktion Ga 69 (P, 2N) Ge 68 produzierte Germaniumisotop lag trägerfrei mit einer spezifischen Aktivität von o.86 mCi/ml Lösung vor und enthielt weniger als 1% radioaktive Zinkverunreinigungen (Zn 65). Ge 68 (T 1/2 = 275d) steht durch Elektroneneinfang im radioaktiven Gleichgewicht mit dem Tochternuclid Ga 68 (67), das seinerseits mit einer Halbwertzeit von 68 min unter Emission eines Gammaspektrums und Positronen verschiedener maximaler Energie zerfällt.
(Abb.A3 im Anhang)
Sowohl bei den Messungen der Fremddiffusion als auch bei denen des Isotopieeffekts wurde die Diffusion der Germanium 68 Isotope über die Strahlung des Ga 68 gemessen. Das Verfahren soll im einzelnen im Abschnitt 4.5. beschrieben werden.

Es erwies sich bei der Durchführung der galvanischen Beschichtung als vorteilhaft, die Proben in ein Schutzgehäuse aus Kupfer einzuwachsen, die gemeinsame Oberfläche von Gehäuse und Probenstirnseite mit Diamantpaste zu polieren und die äußerlich durch Abdecklack geschützte Anordnung als Kathode geschaltet mit einigen Umdrehungen pro Minute gegen eine zylindrische Reinstgraphitanode zu drehen.
Beste Ergebnisse wurden mit folgendem Bad erzielt (66): 6 cm^3 H_2o, o.72 mg GeO_2 inaktiv, 1.68 mg CuCN, o.96 mg KCN, 24o mg KOH. Diesem Bad wurden 1o µCi Tracer zugesetzt und mit einer konstanten Stromdichte von o.o2 A/cm^2 nach etwa 12h eine feste Schicht aus der intermetallischen Verbindung Cu_3Ge erhalten, deren Aktivität etwa 1 µCi betrug.
Eine Schichtdickenbestimmung mit Hilfe der Mikrosonde (68) ergab eine Dicke von etwa 15oo A^o.

4.3 Diffusionsglühung

Der prinzipielle Aufbau sowie die Regel- und Betriebseigenschaften des verwendeten Diffusionsofens und der Vakuumapparatur sind an anderer Stelle (15) ausführlich beschrieben. Im Hinblick auf die neue Problemstellung wurden zur Verminderung von Temperaturfehlern bei der Messung der Fremddiffusion Proben einer ganzen Legierungsreihe simultan geglüht, in zwei Fällen zusätzlich noch Proben zur Messung der chemischen Diffusion. Acht gegeneinander durch Edelstahlplättchen verschließbare und um zwei NiNiCr Thermoelemente konzentrisch angeordnete etwa 3o mm lange Quarzröhrchen dienten dabei als Probencontainer, die infolge ihrer geringen Abmessungen leicht in die homogene Zone des verwendeten Ofens eingebracht werden konnten.
Aufheiz- und Abkühlkurve zur Korrektur der Glühzeit sowie der Temperaturverlauf während der gesamten Versuchszeit wurden mit einem Einkanalschreiber registriert.
Bei Diffusionszeiten zwischen 2 und 53 Tagen und Temperaturen zwischen 1ooo^{o}K und 1186^{o}K betrug die maximale Temperaturschwankung $\pm$ 1.5^{o}K.

4.4 Schichtteilung der Proben

Die Diffusionszeit konnte den jeweiligen Temperaturen gemäß so gewählt werden, daß die Tracerkonzentration in reinem Kupfer auf 800 µm und in der simultan geglühten Probe höchster Konzentration auf 1600 µm auf ein Prozent ihres Werts an der Stirnseite abfiel. Die Verwendung einer Präzisionsdrehbank ist unter der hier erfüllten Voraussetzung leichter Zerspanbarkeit der Proben eine experimentell einfache und sehr genaue Methode der von Tomizuka (48) diskutierten Schichtteilungsverfahren.
Hässner (49) gibt an, daß die Schichtdicke $\Delta x \leq 0.3(D \cdot t)^{1/2}$ und die aufgalvanisierte Schicht $h \geq 0.2(D \cdot t)^{1/2}$ sein muß, um den Diffusionskoeffizienten mit einem systematischen Fehler von weniger als 1% zu bestimmen. Ferner muß die Probe radial um $\Delta r = 5(D \cdot t)^{1/2}$ längst der Diffusionszone abgedreht werden, um mögliche Einflüsse der Oberflächendiffusion auf die Zählraten unter einem Promille zu halten. Eine Präzisionsdrehbank, die einen durch die obigen Bedingungen festgelegten maximalen reproduzierbaren Spanabtrag von 50 µm gestattete, stand zur Verfügung und wird von Mortrup (18) beschrieben.
Mit Hilfe einer Millimessuhr konnte festgestellt werden, daß bei allen zerspanten Proben das axiale Planspiel kleiner als ± 5 µm war. Der reduzierte Probendurchmesser wurde durch mehrfaches Ausmessen mittels einer Mikrometerschraube auf ± 3 µm bestimmt. Bei bekannter Dichte der Legierung kann dann durch sorgfältiges Auswiegen der gesammelten Drehspäne die Schichtdicke der einzelnen Schnitte errechnet werden. Ein die Probe und den Drehstahl engumschließender Plexiglastrichter sammelte die Drehspäne in vorgewogenen Reagenzgläsern und durch Differenzwägung an einer Satorius-Analysenwaage wurden mit einer Wägegenauigkeit von $\pm 5.10^{-5}$ g die Schnittgewichte erhalten (typische Werte: 25 mg).
Abb. 2 zeigt die Röntgendichte von Kupfer-Germanium-Legierungen bei 18°C (69).
Gleichzeitig sind die durch Auftriebsmessungen bei derselben

Temperatur erhaltenen Dichten der verwendeten Legierungen eingetragen.+)

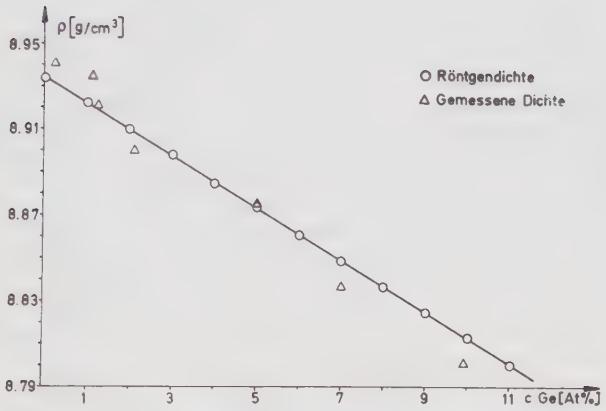


Abb. 2 : Röntgendichte nach Pearson (69) sowie Dichte der Cu-Ge-Legierungen nach Auftriebsmessungen.

Da die Abweichungen zur Röntgendichte kleiner als $1.5 \cdot 10^{-3}$ sind, ist bei den Auswertungen stets mit dieser gerechnet worden.

+) Für die Messungen danke ich C. und D. Lüdecke.

4.5 Zählelektronik und Zählung

Der Abb. A3 ist zu entnehmen, daß das langlebige Mutterisotop Ge68 ($T_{1/2}$ = 275d) über Elektroneneinfang im radioaktiven Gleichgewicht mit dem kurzlebigen Tochternuklid Ga68 ($T_{1/2}$ = 68.3 min.) steht. Falls also erst 1oh nach Beendigung der Diffusionsglühung begonnen wird, mit Hilfe eines geeigneten Detektors die Strahlung der einzelnen Probenschnitte zu ermitteln, ist man sicher, nur Impulse der Ga68 Isotope zu zählen, die als Ge68 diffundiert sind. Auf diese Weise kann vorteilhaft die Vernichtungsstrahlung von 511 keV der mit einer Häufigkeit von 86% emittierten Positronen (E_{max} = 1.88 MeV)des Ga68 ausgenutzt werden.

Da keine Energiediskriminierung notwendig, andererseits eine hohe Zählausbeute erwünscht war, bot sich die Benutzung des in Abb. 3 dargestellten Messplatzes an.

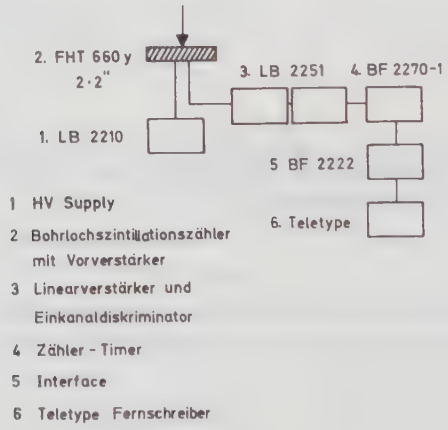


Abb. 3 : Blockschaltbild des Bohrlochkristall-Messplatzes.

In einem 2x2" NaJ(Tl) Bohrlochkristall werden mit 55% Ausbeute Vernichtungsstrahlungsimpulse erzeugt und nach einer fast integral arbeitenden Pulshöhendiskriminierung in einem Zähler-Timersystem registriert und parallel auf einem Fernschreiber mitgeschrieben.
Infolge der 4π Geometrie und der geringen Absorption der Vernichtungsstrahlung im Präparat und den Reagenzgläsern, brauchen keine Korrekturrechnungen berücksichtigt zu werden. Abb.A4 im Anhang zeigt die normierten Schnittzählraten eines isotherm geglühten Legierungssatzes in halblogarithmierter Auftragung gegen das Quadrat der Eindringtiefe, wobei typischerweise die ersten beiden Intensitätsdekaden in jeweils 2o Schnitte geteilt sind.
Von jedem Schnitt wurden meistens $1o^5$ Impulse, mindestens aber $2x1o^4$ Impulse über dem Untergrund gezählt, so daß die statistischen Fehler der Einzelmesspunkte kleiner als ein Prozent sind. Die Zählung erfolgte in zufälliger Reihenfolge , wobei zwischen den Einzelmessungen mehrfach die Untergrundzählrate auf statistische Konstanz geprüft wurde. Die im Vergleich zur Zählzeit sehr große Halbwertzeit des Ge68 macht keine Halbwertzeitkorrektur notwendig.

4.6 Fehler bei der Bestimmung des Fremddiffusionskoeffizienten

Von Jurisch und Bergner (**49**) werden die bei Schichtteilungsverfahren auftretenden systematischen und experimentellen Fehler aufgezählt und diskutiert.
Durch geeignete Wahl der galvanischen Schichtdicke, der Spanstärke sowie einer hinreichenden Mantelabtragung sind die hierdurch verursachten systematischen Fehler kleiner als 1%. Verdampfungsverluste in den Legierungen lassen sich durch einen ausreichenden Schutzgasdruck vermeiden.
Der statistische Fehler der nach Gl. (3.2) mit linearer Regression erhaltenen Diffusionskoeffizienten ist in allen Fällen kleiner als 1.5% und ein Hinweis darauf, daß bei den gewählten Diffusionstemperaturen noch keine messbare Korn-

grenzendiffusion auftrat. Eine quantitative Abschätzung des tatsächlichen Fehlers liefert folgende Betrachtung: (ϱ = Dichte, G = Schnittgewicht)

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{2\Delta r}{r} + \frac{\Delta \varrho}{\varrho} + \frac{\Delta G}{G} \quad , \quad \frac{\Delta r}{r} \leq 1\,‰ \qquad \frac{\Delta \varrho}{\varrho} \, , \, \frac{\Delta G}{G} \leq 2\,‰$$

so daß $\frac{\Delta X}{X} \leq 1\,‰$, wobei ein möglicher geringer Materialverlust berücksichtigt ist $\left(\frac{\Delta D}{D}\right)_T \leq 2\,\frac{\Delta X}{X}$

Veranschlagt man systematische Fehler in einem Prozent, so gilt für einen isothermen Legierungssatz:

$\left(\frac{\Delta D}{D}\right)_T \leq 3\,\%$, wobei die jeweilige Konzentration

mit einem Fehler von einem Prozent bekannt ist. Berücksichtigt man die Temperaturungenauigkeit von

$\frac{\Delta T}{T} \leq 10^{-3}$, dann muß mit einem Gesamtfehler von

$\left(\frac{\Delta D}{D}\right) \leq 5\,\%$ gerechnet werden.

4.7 Isotopieeffekt in Cu-Ge-Legierungen

In einem Isotopieeffektexperiment besteht das Erfordernis, solche Tracer zu wählen, die neben einem großen Masseunterschied entweder verschiedene Halbwertzeiten oder durch geeignete Detektoren leicht trennbare Strahlungen besitzen. In Cu-Ge-Legierungen setzt die Durchführung von Schichtteilungsexperimenten mit Hilfe einer Drehbank voraus, daß bei notwendigen Glühzeiten von etwa 1o - 18h die Halbwertzeiten der auszuwählenden Isotope größer als 5h sind.

Man erkennt an Hand der Abb.A3 (67), daß im vorliegenden Fall als Diffusionspartner nur die Tracer Ge68 ($T_{1/2}$ = 275d), Ge71 ($T_{1/2}$ = 11d) und Ge77 ($T_{1/2}$= 11.3h) in Frage kommen.

In jüngster Zeit hat Campbell (7o) Isotopieeffektmessungen in Germanium mit den Tracern Ge71, Ge77 veröffentlicht. Während die Ge Kα Strahlung des Ge71 bei Schichtdicken von weniger als o.5 μm ohne messbare Selbstabsorption mit einem Proportionalzählrohr gemessen werden kann, läßt sich eine Halbwertzeittrennung des Ge77 von dem sehr komplex zerfallenden Tochterisotop As77 ($T_{1/2}$= 38.8h) dadurch erreichen, daß die gesamte Gammaimpulsrate der einzelnen Schichten über eine hinreichend lange Zeit verfolgt wird.
Bei 6 - 8 möglichen Zählzyklen erlaubt ein Fit an die Funktion C_T (t) der Gesamtzählraten jeder Schicht, die die genetische Abhängigkeit von Mutter und Tochter berücksichtigt:

$$C_T(t) = C_M(0)\left[\frac{\lambda_M}{\lambda_D - \lambda_M} + 1\right]EXP(-\lambda_M t) + \left[C_D(0) - \frac{\lambda_M}{\lambda_D - \lambda_M} C_M(0)\right]EXP(-\lambda_D t)$$

eine Berechnung der zum Referenzzeitpunkt t=o vorhandenen Ge77 Zählrate $C_M(o)$. Eine solche Lösung ist in CuGe - Legierungen undurchführbar, weil beispielsweise in reinem Kupfer in einer Schichtdicke von 2o μm 98.5% der Germanium Kα Strahlung absorbiert wird. Wollte man das Ge71 durch Ge68 ersetzen, so müssen drei Parameter einer Funktion an 6 - 8 Stützwerte angepasst werden. Da dann sicher nicht die notwendige Genauigkeit erreicht werden kann, andererseits eine energiedispersive Trennung der γ- Linien der Radionuklide nicht möglich ist, wurde erstmals ein Verfahren entwickelt, durch die Trennung energiereicher Positronen und Elektronen des Ge77 und Ge68 den Isotopieeffekt zu messen.

4.7.1 Beschreibung des Detektorsystems

Die Lorentzkraft trennt in einem homogenen magnetischen Querfeld Elektronen und Positronen einer gemeinsamen Quelle, so daß diese beispielsweise nach einer 180° Umlenkung getrennt mit geeigneten Detektoren in einem gewünschten energetischen Spektralbereich nachgewiesen werden können. Während das schon erwähnte Ga68 Positronen (E_{max} = 1.88 MeV, 86% der Gesamtzerfälle) emittiert, zerstrahlt Ge77 unter Aussendung von drei Elektronenspektren (E_{max1} = 2.2 MeV, 42%; E_{max2} = 1.35 MeV, 35%; E_{max3} = 0.70 MeV, 23%). Ein ausschließlicher Nachweis dieser Spektren ist möglich, wenn es durch die Wahl eines geeigneten Magnetfeldes und entsprechender Detektorabmessungen gelingt, neben der Vielzahl von Gammalinien der Nuklide Ga68, Ge77, As77, die Störelektronen (β^-, E_{max} = 0.7 MeV)des As77 zu separieren. Folgende konstruktive Lösung wurde angewendet: (Abb.4.5)

Die Probenaufnahme ist so in ein mit Wolframstäben und Zinn dichtgefülltes Kupferkästchen ($\bar{\rho}$ = 17.5 $\frac{g}{cm^3}$) eingesetzt, daß mindestens 26 mm Absorber zwischen Quelle und Detektorrand liegen. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Zerfallspektren, der Gammaempfindlichkeit der Detektoren, des Zählraumwinkels, beträgt die Gammadämpfung im Fall des Ge77: (I_0 ungedämpfte Zählrate mit 100% Ausbeute) $I/I_0 = 5 \cdot 10^{-6}$, des As77: $I/I_0 = 2 \cdot 10^{-8}$ und des Ge68/Ga68: $I/I_0 = 3 \cdot 10^{-6}$. Dem entspricht unter Betriebsbedingungen eine Zählrate von 7 $\frac{\text{Imp.}}{\text{min } \mu\text{Ci}}$.

Die aktiven Drehspäne wurden in 3 mm tiefen und 7 mm weiten Messingzylindern in gleichmäßiger Schicht verpresst, wobei eine langsame Rotation der Zylinder die Späne zu den Detektoren symmetrierte.

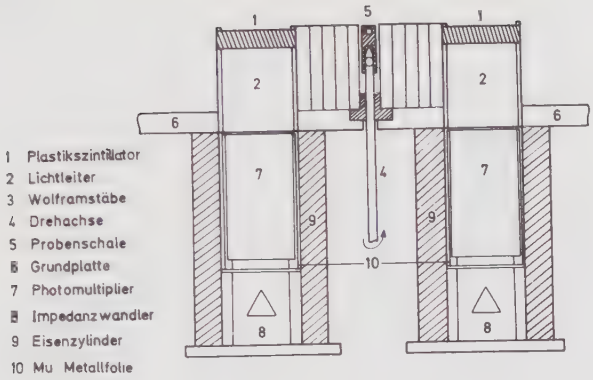


Abb. 4 : Schematischer Aufbau des Detektorsystems im Schnitt.

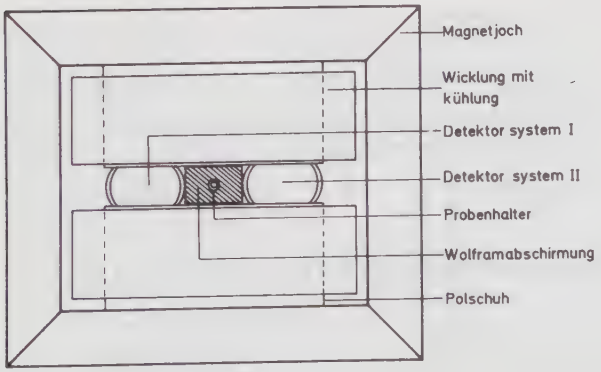


Abb. 5 : Detektorsystem und Magnet in der Aufsicht.

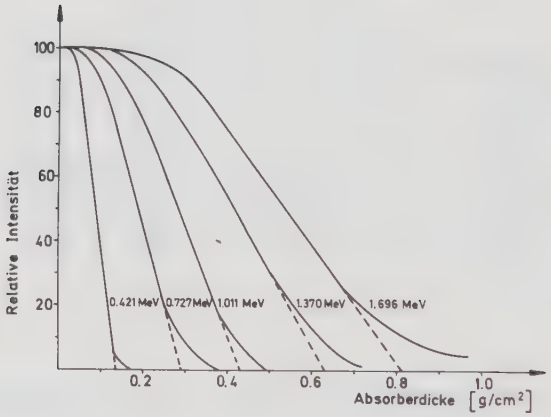


Abb. 6 : Absorption monoenergetischer Elektronen in Aluminium.

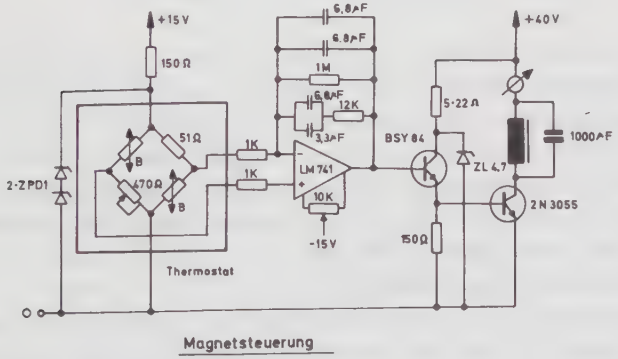
Abb.6 zeigt, daß selbst bei der kleinsten gemessenen Energie von o.7 MeV die Absorptionskorrektur für die erhaltenen Schichtdicken kleiner als 4% ist und gerade bei der Quotientenbildung der Partikelintensitäten eleminiert wird. Die relativistische Behandlung der Bahnkurven von Elektronen und Positronen im Magnetfeld liefert die Beziehung:

$$R \cdot B = 3.344 \cdot 10^3 \left[E_{KIN} (1.022 + E_{KIN}) \right]^{1/2} \; (G \cdot cm) \qquad (4.1)$$

E_{kin} = kinetische Energie der Partikel in MeV.

Das aus der kleinsten Energie und der Dicke der Wolframabschirmung berechenbare Feld von B= 2515 (G) erlaubt mit symmetrisch zur Quelle angeordneten Szintillationskristallen

von 1.5 Zoll Durchmesser Partikel bis zu 2 MeV Energien nachzuweisen.
Diese Detektoranordnung erfordert einen Magneten, dessen Polschuhe so gestaltet sein müssen, daß auf einer Länge von 15o mm ein möglichst homogenes magnetisches Feld herrscht. Abb. 5 zeigt den Aufriss des hierzu aus Weicheisen gefertigten Magneten. Ein 2o mm breites Interferrikum gestattet zum einen, bei nahezu vollständig homogenem Feld, Raumwinkel von etwa 3% zu erfassen und zum anderen, bei geringer thermischer Belastung des Systems, Felder bis 6 kG zu erzeugen, wobei dann die für die Feldregelung wichtige Remanenz weniger als 1oo G beträgt. Die aufsteckbaren, vollständig mit Kupferblech gemantelten Spulenkörper konnten unter Zählbetriebsbedingungen auf der konstanten Kühlwassertemperatur gehalten werden. Die Messung und Regelung des Feldes erfolgte mit Hilfe exakt thermostatierter und gegen eine Hallsonde geeichter Feldplatten, die fest im Interferrikum des Magneten installiert waren.



Magnetsteuerung

Abb. 7 : Schaltbild der Feldregelung des Magneten

Zwei unabhängig in Brückenschaltung angeordnete Systeme erlaubten zum einen eine direkte Feldmessung mit einer absoluten Genauigkeit von ± 1o Gauss, zum anderen konnte so mittels eines Potentiometers der Arbeitspunkt der Feldregelung vorgegeben werden. Auf diese Weise wurde durch phasenrichtige Stromsteuerung des Leistungstransistors 2N 3o55 über den Operationsverstärker LM 741 eine Langzeitkonstanz des Magnetfeldes von ± 3 Gauss/Woche erreicht.

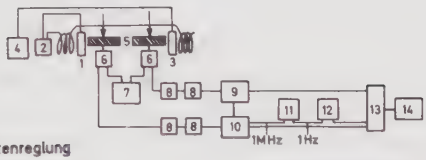
Plastikszintillatoren sind als Detektoren für Partikelstrahlung besonders dann geeignet, wenn keine große Energieauflösung gefordert wird.

Neben hoher physikalischer Ausbeute (65% von Anthracen), Abklingzeiten der Anregungszustände von einigen Nanosekunden, geringer γ - Ansprechwahrscheinlichkeit und hoher Transparenz, besitzen sie den Vorteil leichter maschineller Bearbeitbarkeit. Zwei 1o mm starke, mit 12 µm Aluminiumfolie lichtdicht abgedeckte zylindrische Detektorkristalle des Typs NE 1o2 A wurden über 7o mm lange Plexiglaslichtleiter optisch an zwei Photomultiplier RCA 4517 angekoppelt, deren spektrale Empfindlichkeit im Anregungsbereich (Wellenlänge der maximalen Emission 423o Å) der gewählten Szintillatoren liegt. Auf diese Weise, sowie durch eine zusätzliche Mantelung der Photomultiplier mit 1o mm starken Eisenzylindern und dünnen Mu-Metallfolien läßt sich der Streufeldeinfluß auf die Elektronenvervielfacher verhindern (H ≤ 2oo mOe).

Alle Versorgungsspannungen wurden parallel jeweils an einem Netzgerät abgegriffen und durch eine Auswahl gleicher Verstärker und Einkanaldiskriminatoren die Zählelektronik vollständig vertauschbar gemacht.

Die quarzstabilisierte Timerfrequenz von 1MHz konnte nach Untersetzung auf 1Hz und Speicherung in einem Blindzähler als absolute Referenzzeit bei jeder Zählerabfrage mitgeschrieben werden.

Abb.8 zeigt die gesamte Messanordnung.



1 Feldplattenreglung des Magnetfeldes
2 Netzgerät für die Felderzeugung
3 Feldplattenbrücke zur Feldmessung
4 Feldanzeige
5 2 Szintillationskristalle NE 102 A
6 Photomultiplier mit Impedanzwandler und Spannungsteiler
7 HV Supply BF 2213
8 Linearverstärker und Einkanaldiskriminator LB 2251
9 Zähler BF 2271
10 Zähler-Timer BF 2270-1
11 Untersetzer $1:10^6$
12 Zähler BF 2272
13 Interface 2222
14 Teletype Fernschreiber

Abb. 8 : Blockschaltbild des gesamten Aufbaus zur Messung des Isotopieeffekts.

Bei einer genauen Messung des Isotopieeffekts ist es wünschenswert (2), die Tracerintensität über mindestens zwei Konzentrationsdekaden zu verfolgen. Da einerseits unter relativ ungünstiger Zählgeometrie mit einem kurzlebigen Isotop gearbeitet werden mußte und andererseits das Signal-Untergrundverhältnis nicht kleiner als eins sein sollte, wurde besonderer Wert auf einen kleinen Zähluntergrund gelegt. Die schon erwähnte Gammaempfindlichkeit, sowie die gute Detektorabschirmung und Kühlung durch das umgebende Magnetjoch ergaben eine Untergrundzählrate von etwa 15 Impulsen/min.
In gründlichen Voruntersuchungen zeigten sowohl die Nulleffektraten als auch die mit Testpräparaten gemessenen Signalzählraten Zufallsverteilungen mit den zu erwartenden Standardabweichungen.

4.7.2 Versuchsdurchführung

Vor den Messungen wurden die unteren Diskriminatorschwellen so eingestellt, daß die Impulsrate eines direkt auf den Detektoren liegenden Cl36 Testpräparats ($T_{1/2}$= 3·1o^{5}y , β^- 1oo% mit E_{max} = o.714 MeV) nur den 1o^{-4} Teil der integralen Zählrate betrug. Zusammen mit der Magnetfelddiskriminierung, die sich ebenfalls mit Cl36 zuverlässig einstellen ließ, konnte so die β^- Störaktivität des As77 vollständig unterdrückt werden.
Das Verhältnis der gewünschten Zählraten der einzelnen abgetragenen Schichten I^{α}_{Eff} und I^{β}_{Eff} der Isotope α und β setzt sich aus den Gesamtzählraten I^{α}_{G} , I^{β}_{G} und den Nulleffektzählraten I^{α}_{NE} , I^{β}_{NE} folgendermaßen zusammen:

$$\frac{I^{\alpha}_{Eff}}{I^{\beta}_{Eff}} = \frac{I^{\alpha}_{G} - I^{\alpha}_{NE} - C_{\beta} I^{\beta}_{Eff}}{I^{\beta}_{G} - I^{\beta}_{NE} - C_{\alpha} I^{\alpha}_{Eff}} \qquad (4.2)$$

Das zusätzliche Glied $C_{\beta} \cdot I^{\beta}_{Eff}$ berücksichtigt zum Beispiel das γ -Übersprechen des Isotops β auf die Zählrate des Isotops α . Vor jeder Messung wurden die Konstanten C_i mit besonders aktiven Proben ermittelt und ihre Werte $C_{Ge68} = (1.6 \pm .2)\ 1o^{-3}$, $C_{Ge77} = (2.4 \pm .3)\ 1o^{-3}$ bei der Auswertung berücksichtigt.
Während der gesamten Messzeit, pro Probe etwa 15 - 24h , wurde zyklisch sowohl der Nulleffekt als auch die Zählraten des jeweils ersten Schnitts mit beiden Detektoren kontrolliert. Auf diese Weise konnte mit dem langlebigen Ge68 die Stabilität des Magnetfeldes und der Diskriminatorschwellen und parallel die Halbwertzeit des kurzlebigen Isotops überprüft werden.

Außerdem ist so eine kontinuierliche Kontrolle der Konstanz des Zählratenverhältnisses möglich.
Abb. 9 zeigt die normierten Zählraten des Ge77 in halblogarithmischer Auftragung gegen die Zeit.

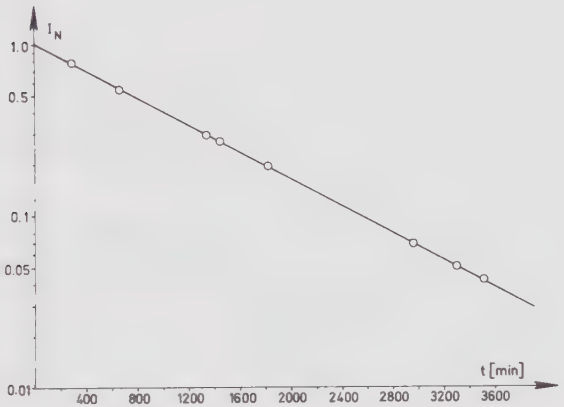


Abb. 9 : Normierte Zerfallsrate des Germaniums 77 in halblogarithmischer Auftragung gegen die Zeit.

Der streng lineare Verlauf ist einerseits ein Indiz für die Stabilität der Zählanordnung und andererseits ein Beweis für die radiochemische Reinheit der Ausgangssubstanzen. Aus der Steigung dieser Kurve berechnet man eine Halbwertzeit von $T_{1/2}$ = 672.63 ± 1.75 min in sehr guter Übereinstimmung mit neuen Halbwertzeitmessungen von Rothman und Peterson $T_{1/2\ Ge77}$ = 673.5 ± .6 min (71) und denen von Campbell (70) $T_{1/2Ge77}$ = 674.4 ± 2.1 min.

Das Zählratenverhältnis von Positronen und Elektronen verhielt sich statistisch und zeigte keine systematischen Driften mit der Zeit. Wie bei den Messungen der Fremddiffusion mußte nach der Diffusionsglühung [illegible] lange gewartet werden, um nur das als Germanium diffundierte Ga68 zu zählen.

4.7.3 Aktivierung des Ge76

In dem Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich war es möglich, sowohl die notwendigen Aktivierungen zur Erzeugung des Ge77 als auch die unmittelbar anschließenden Experimente durchzuführen.
Vorversuche mit inaktivem GeO_2 zeigten, daß die Randbedingungen der dünnen Schicht nicht verletzt wurden, wenn die Germaniumkonzentration im beschriebenen galvanischen Bad um das siebenfache erhöht wird.
Bei einem verfügbaren thermischen Neutronenfluß von

$\Phi_N \triangleq 9 \cdot 10^{13} \frac{n}{sec\ cm^2}$ erwies es sich außerdem als notwendig, das in der natürlichen Isotopenverteilung nur mit 7.76% auftretende Ge76, durch angereichertes Material zu ersetzen. Von der Fa. Rohstoffeinfuhr konnte hochreines GeO_2 (95.5 At% Ge76) bezogen werden, das nach massenspektrometrischer Analyse weniger als 400ppm Verunreinigung enthielt, wobei keine der angegebenen Verunreinigungen in dem verwendeten Detektorsystem messbare Störstrahlung erzeugen kann. Bei Bestrahlungszeiten von 8 - 10h und einem Wirkungsquerschnitt von $\sigma_N = 0.1$(b) ergaben 5 mg GeO_2 gemäß der Reaktion Ge76 (n, γ, ß) Ge77 eine Aktivität von 1.5 mCi. Neben dieser Tracermenge enthielt die galvanische Lösung etwa 100 µCi Ge68.
Unter den schon beschriebenen Bedingungen wurden in 10-12h beide Isotope in dünner Schicht auf die Probe aufgebracht. Während das miterzeugte Ge71 als K-Einfänger keine Störstrahlung erzeugt, klingt das gleichfalls aktivierte Ge75

mit 82 min Halbwertzeit ab und war am Ende der Temperung nicht mehr messbar. Deren experimentelle Durchführung glich völlig der schon beschriebenen , wenn auch mit Rücksicht auf den schnellen Zerfall des Ge77 die Versuchstemperaturen den Legierungskonzentrationen entsprechend so gewählt werden mußten, daß Glühzeiten von 12 - 18h zu einem Intensitätsabfall von zwei Dekaden auf 7oo - 8oo µm Diffusionsweg führten. Die Diffusionszone konnte dann in 16 - 18 5o µm dicke Schichten zerteilt und nach einer Wartezeit von mehr als 7h die Drehspäne in den Probenhaltern zerpresst und in das Detektorsystem eingesetzt werden.
Typische Anfangszählraten der beiden Isotope in dem jeweils ersten Schnitt waren größer als $2 \cdot 1o^4$ Imp./min.

4.7.4 Genauigkeit der Messung des Isotopieeffekts

Gemäß Gl. (3.5) wird aus der Steigung der Geraden

$$\ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right) \text{ vers. } \ln I_1 \,, \qquad \frac{D_2^{*} - D_2^{*}}{D_2^{*}} \text{ berechnet .}$$

Daher ist unmittelbar klar, daß Fehler in der Glühzeitbestimmung, Temperaturschwankungen ΔT und auch Wägefehler Δm ohne Einfluß auf das erhaltene Ergebnis sind.
Dagegen müssen Driften der Zählelektronik und Störstrahlung kontrolliert und vermieden werden.
Die Messgenauigkeit hängt damit im wesentlichen nur von den statistischen Fehlern der Schichtzählraten ab. Da der Nulleffekt zum einen sehr genau bestimmt werden konnte und fast immer nur einen Bruchteil der Gesamtzählrate ausmachte, darf man seinen statistischen Fehler vernachlässigen, so

daß $Q = \ln(I^1_{eff}/I^2_{eff})$ mit der Standardabweichung

$$\Delta Q = \frac{\Delta I^1_{eff}}{I^1_{eff}} + \frac{\Delta I^2_{eff}}{I^2_{eff}} \qquad \Delta I^j_{eff} = (I^j_{eff})^{1/2}$$

verbunden ist.

Bei typischen Gesamtzählraten von o.5 - 1.1o^5 Imp. der ersten Schichten einer Probe wurden bei den letzten mindestens 1o^4 Imp. über dem Untergrund gezählt. Zusätzlich kann sich im Falle des Ge77 ein Fehler durch die ungenaue Kenntnis der Halbwertzeit dieses Isotops ergeben, da alle nacheinander erhaltenen Impulszahlen einer Probe auf einen beliebigen gemeinsamen Referenzzeitpunkt t = o bezogen werden müssen. Diese spezifische Impulszahl sei mit I^o bezeichnet:

$$I^o = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} I_{eff} \cdot \left[EXP(-\lambda_{77} \cdot t_1) - EXP(-\lambda_{77} \cdot t_2) \right]^{-1} \qquad (4.3)$$

wobei t_1, der Zählbeginn,und t_2, der Zeitpunkt des Zähl - endes, mit einer Millisekunde Genauigkeit angegeben werden können. Man sieht sofort, daß der angegebene Halbwertzeitfehler $\Delta T_{1/2} / T_{1/2} \leq 3 \cdot 1o^{-3}$ ohne erheblichen Einfluß auf das Ergebnis ist: $\Delta t = t_2 - t_1$, $\Delta t = 1oo$ min.

$$\left|\frac{\Delta I^o}{I^o}\right| \leq 4.3 \cdot 1o^{-4} \quad \text{für } t_1 = o$$

$$\left|\frac{\Delta I^o}{I^o}\right| \leq 4.5 \cdot 1o^{-3} \quad \text{für } t_1 = 1ooo \text{ min}$$

Der Abzissenfehler $\Delta \ln I'_{eff}$ darf vollständig vernachlässigt werden.

4.8 Messung der Cu64-Diffusion in CuGe-Legierungen

Die zusätzliche Messung der Kupferdiffusion bei verschiedenen Legierungszusammensetzungen gibt Kenntnis über das schwach temperaturabhängige Verhältnis der Fremd- und Matrixdiffusion im α-Mischkristall. Zur Durchführung dieser Experimente wurden 3 mg CuCN natürlicher Isotopenverteilung in Analysenqualität eine Stunde mit einem Neutronenfluß von $\phi_N = 3 \cdot 1o^{13} \frac{n}{cm^2 sek}$ bestrahlt und gemäß der

Reaktion $Cu^{63}(n,\gamma)Cu^{64}$ etwa 3.6 mCi Cu^{64} ($T_{1/2}$ = 12.8h) erhalten.
Die galvanische Beschichtung, Temperung und Schichtteilung der Proben erfolgte wie in den anderen Fällen.
Ähnlich wie beim Ge68 konnte die Vernichtungsstrahlung von 511 keV des Cu64 für die Aufnahme der Konzentrationsweg-kurve mit einem Bohrlochszintillationskristall verwendet werden, wobei allerdings infolge der kleinen Halbwertzeit dieses Isotops die absolute Zeit während der Zählung mitgeschrieben werden mußte. Die ermittelte Halbwertzeit von $T_{1/2}$ Cu64 = 765.8 ± 2.8 min (Abb.1o) zeigt, daß keine wesentlichen radioaktiven Verunreinigungen mitgezählt wurden. (Neuester Literaturwert (71) $T_{1/2}$ = 763.5 ± o.3 min).

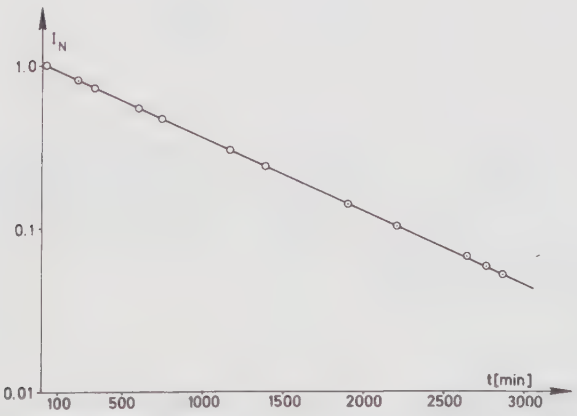


Abb. 1o : Normierte Zerfallsrate des aktivierten Kupfers in halblogarithmischer Auftragung gegen die Zeit.

5. Messergebnisse

5.1 Fremddiffusion

Es war ein Ziel dieser Arbeit, die Fremddiffusion im konzentrierten α-Mischkristall des Cu-Ge Systems zu untersuchen. Der mögliche Versuchstemperaturbereich unterlag daher den folgenden Einschränkungen:
Einerseits sollte bei tiefen Temperaturen unter Berücksichtigung der polykristallinen Proben ein möglicher Korngrenzendiffusionseinfluß verhindert und andererseits die Temperatur maximaler Löslichkeit nicht zu sehr überschritten werden. Die Berechnung von Aktivierungsenergien wiederum läßt es wünschenswert erscheinen, den Temperaturverlauf der Diffusion über mehr als eine Dekade zu verfolgen.
Daher wurden sechs Versuchsreihen mit jeweils sechs bis sieben unterschiedlich konzentrierten Proben zwischen 996°K und 1186°K durchgeführt. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den Auftragungen gemäß Gl.(3.2) erfolgte numerisch mit typischen Ausgleichsfehlern von weniger als 1%.
Die Gesamtergebnisse sind in Tabelle A2 im Anhang zusammengestellt. Die doppellogarithmische Darstellung des normierten Konzentrationsverlaufs dreier beliebig gewählter Messreihen zeigt, daß ein Polynom 3. Grades diesen Daten besonders gut anzupassen ist. (Abb. 11)
Die Ergebnisse einer solchen Ausgleichsrechnung zeigen die Abb.12-17 .

Im Anhang, Tabelle A3 , sind die ausgeglichenen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Germaniumkonzentration im α-Mischkristall in 1At% Schritten angegeben.
Eine Arrheniusauftragung dieser Werte (Abb.18) zeigt keine systematischen Krümmungen, so daß ein linearer Ausgleich durch die Funktion $D=D_0 \exp -\frac{Q}{RT}$ gerechtfertigt erscheint, dessen Resultate mit den zugehörigen Fehlern in Tabelle A4 angegeben sind.

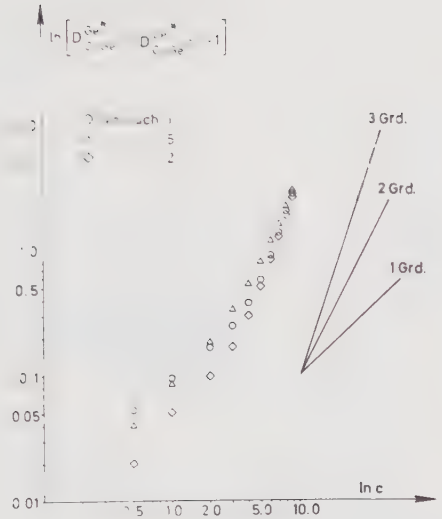


Abb. 11

Doppellogarithmische Auftragung der nor - mierten Fremddiffusions- koeffizienten gegen die Ge-Konzentration.

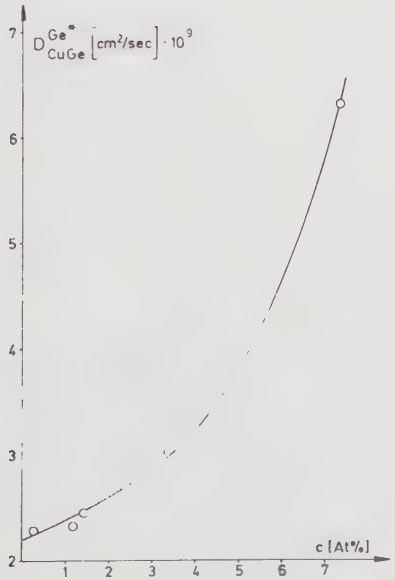


Abb. 12

Fremddiffusionskoeffi- zienten Versuch 1 $T = 1186^{o}K$.

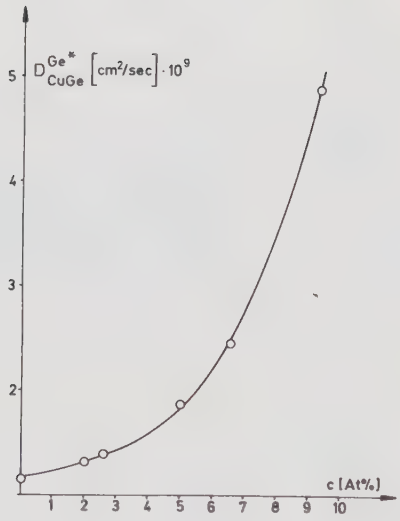


Abb. 13

Fremddiffusionskoeffizienten Versuch 2
T = 1144 °K .

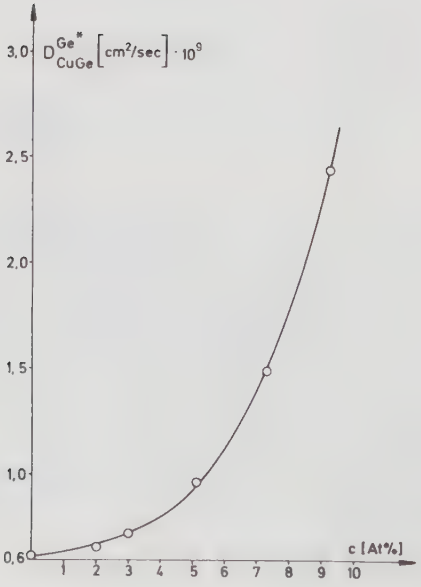


Abb. 14

Fremddiffusionskoeffizienten Versuch 3
T = 1106 °K .

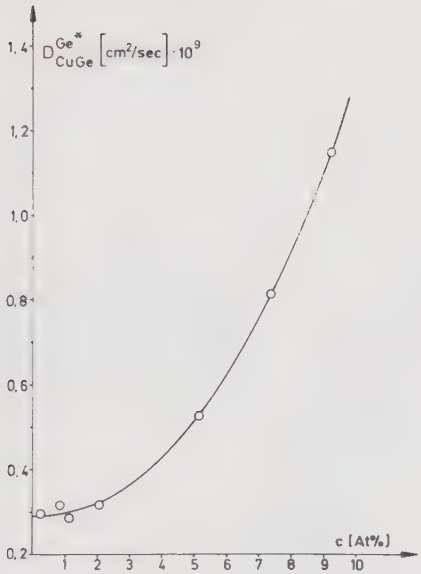


Abb. 15

Fremddiffusionskoeffizienten Versuch 4
T = 1069.5°K.

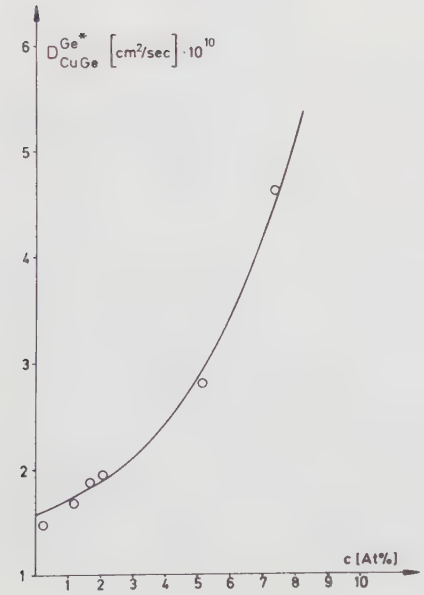


Abb. 16

Fremddiffusionskoeffizienten Versuch 5
T = 1038.9°K.

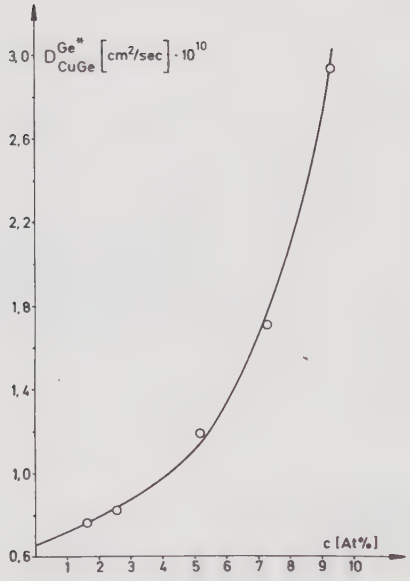


Abb. 17 :
Fremddiffusionskoeffizienten Versuch 6
T = 996.7°K.

Schon publizierte Tracermessungen (16, 17), Abb. A5 , sowie eigene Untersuchungen der chemischen Diffusion (15) stehen in guter Übereinstimmung mit den neuen Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung.

5.2 Chemische Diffusionsmessungen

Die simultane Durchführung von chemischen und Tracerdiffusionsexperimenten der geschilderten Art gibt eine zuverlässige Möglichkeit, sowohl die Vergleichbarkeit ihrer Resultate untereinander als auch die Konsistenz mit bestehenden Messungen der chemischen Diffusion (15) zu überprüfen. Die Bilder 19 und 20 zeigen die Ergebnisse der zwei durchgeführten Experimente, wobei insbesondere die gute und von der Theorie geforderte Übereinstimmung der Diffusionskoeffi-

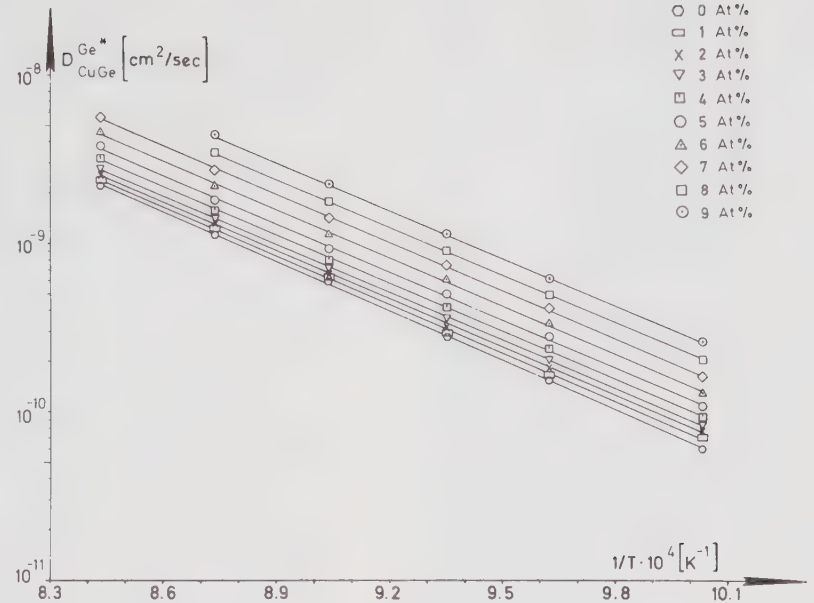


Abb. 18 : Arrheniusauftragung der Fremddiffusionskoeffizienten von Germanium im Kupfer-Germanium α-Mischkristall.

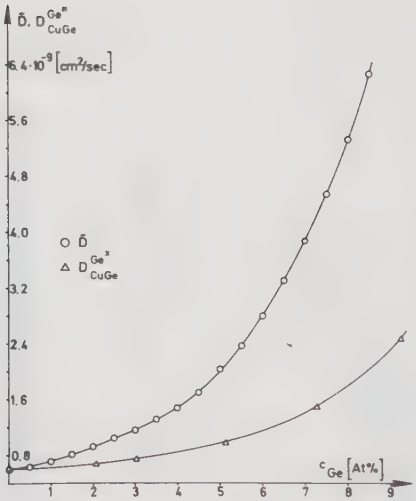


Abb. 19

Chemische- und Tracer-diffusionskoeffizienten
Versuch 3
T = 1104.6°K .

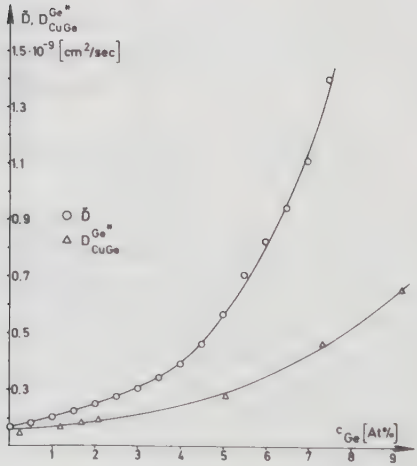


Abb. 2o

Chemische- und Tracer-diffusionskoeffizienten
Versuch 5
T = 1038.9°K .

zienten für $N_{Ge} = o$ auffällt.
Die Ausgangskonzentration der Proben für die chemische Diffusion betrug 9.5 At%.
Während in Bereichen bis etwa 90% der maximalen Legierungskonzentration die numerische Behandlung der Diffusionsprofile zuverlässige Werte liefert (15), erlaubt die Anwendung der Methode von Hall (72) eine gute Extrapolation auf den chemischen Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung. Auf Grund der Auswertung mehrerer Konzentrationswegkurven einer Probe sind im Falle der chemischen Diffusion die in Tabelle A5 aufgelisteten Werte mit einem Fehler von $\frac{\Delta \tilde{D}}{\tilde{D}} \leq 4\%$ versehen, zu dem dann noch ein Temperaturfehler von $\frac{\Delta \tilde{D}}{\tilde{D}} \leq 2\%$ zu addieren ist. Innerhalb dieser Ungenauigkeit passen beide Kurven gut in die Arrheniusauftragung bereits vorhandener chemischer Diffusionskoeffizienten im Cu-Ge- α -Mischkristall. (15)

5.3 Isotopieeffektmessungen

Der Isotopieeffekt von Germanium in Kupfer und Kupfer - Germanium-Legierungen wurde an insgesamt fünf Proben gemessen, in drei Fällen in reinem Kupfer, je einmal in einer 4.81 At% und 9.45 At% Legierung. Hierzu mußten die Versuchstemperaturen so gewählt werden, daß die Glühzeiten zum einen im Hinblick auf den schnellen Zerfall des Ge77 und die Einhaltung der beschriebenen Randbedingungen höchstens zwei Halbwertzeiten betrugen, zum anderen aber die unterschiedlichen Temperaturen einen Vergleich der erhaltenen Messergebnisse nicht erschwerten. Das ist bei Temperaturen von 1244°K, 1234°K, 1236°K im Falle des reinen Kupfers und denen von 1228°K bei der 4.81 At% bzw. 1155°K bei der 9.45 At% Legierung sicher gewährleistet. Da die Temperaturabhängigkeit des Isotopieeffekts im allgemeinen nicht sehr groß ist und im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden sollte, wurde der Temperaturmessung keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, so daß die angegebenen Temperaturen mit einer

Messunsicherheit von $\Delta T = \pm 2^{o}K$ versehen sind.
In den Abb. (21-25) sind für die einzelnen Versuche doppellogarithmisch die Verhältnisse der Schnittzählraten gegen die Zählraten des schneller diffundierenden Isotops Ge68 ($I_1 \triangleq$ Ge68, $I_2 \triangleq$ Ge77) mit den zugehörigen Standardabweichungen aufgetragen. Zuvor erfolgte die Zerfallkorrektur in der in Kap. 4.7.4 beschriebenen Weise.
Eine lineare Regression lieferte die miteingezeichneten Geraden, die bis auf wenige Fälle innerhalb der 2 σ -Grenzen der Quotienten verlaufen und einen Hinweis auf die überwiegend statistischen Streuungen der Messwerte liefern.
Tabelle 1 fasst die Ergebnisse zusammen:

Ver.Nr.	C(At%)	T(^{o}K)	$\frac{D_1 - D_2}{D_2}$	E	$\Delta E/E$
1A	o	1234	o.o27	o.423	$\pm$ 6.4%
1B	o	1236	o.o3o6	o.478	$\pm$ 8.9%
1C	o	1244	o.o289	o.451	$\pm$ 9.6%
2	4.8	1228	o.o271	o.422	$\pm$ 9.9%
3	9.45	1155	o.o295	o.461	$\pm$ 9.6%

Tabelle 1 : Messergebnisse der Isotopieeffektversuche

Vergleicht man die an reinem Kupfer erhaltenen Ergebnisse untereinander, so ist es befriedigend zu sehen, daß ihr Mittelwert $\bar{E}$ = o.45o $\pm$ o.o27 innerhalb des 1 σ -Fehlers der Einzelmessungen liegt. Die Temperaturabhängigkeit der Werte ist in diesem Zusammenhang vollständig zu vernachlässigen.

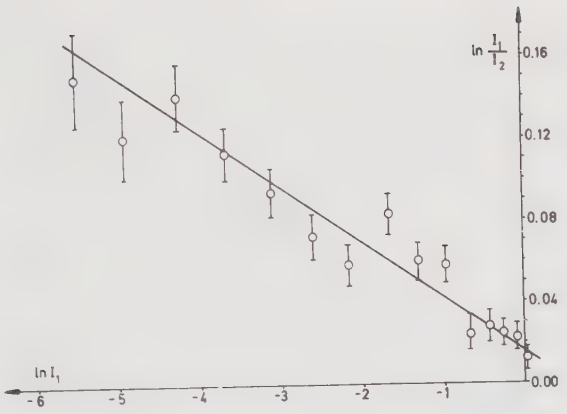


Abb. 21 : Versuch 1A: Ergebnis der Isotopieeffekt-messung von Germanium in Kupfer bei 1234°K .

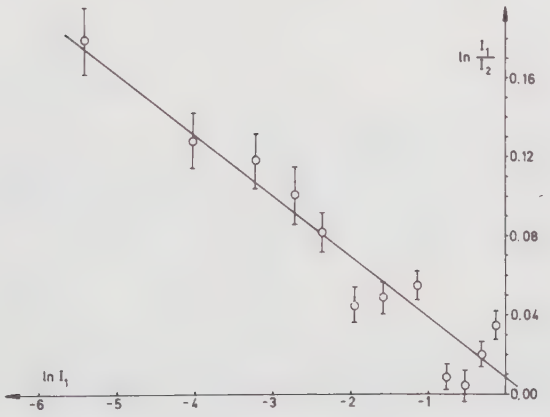


Abb. 22 : Versuch 1B: Ergebnis der Isotopieeffekt-messung von Germanium in Kupfer bei 1236°K.

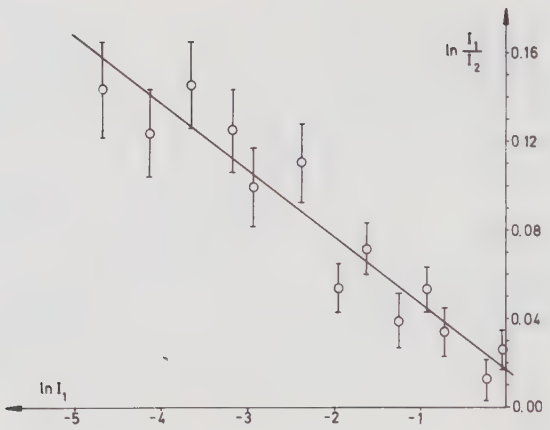


Abb. 23 : Versuch 1C: Ergebnis der Isotopieeffekt-messung von Germanium in Kupfer bei 1244^{o}K.

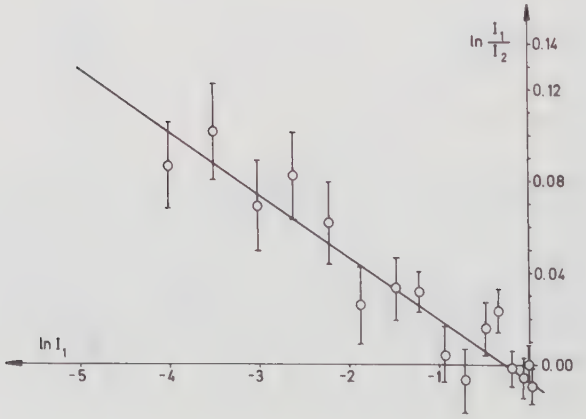


Abb. 24 : Versuch 2: Ergebnis der Isotopieeffektmessung von Germanium in einer 4.8 (At%Ge) Legierung.

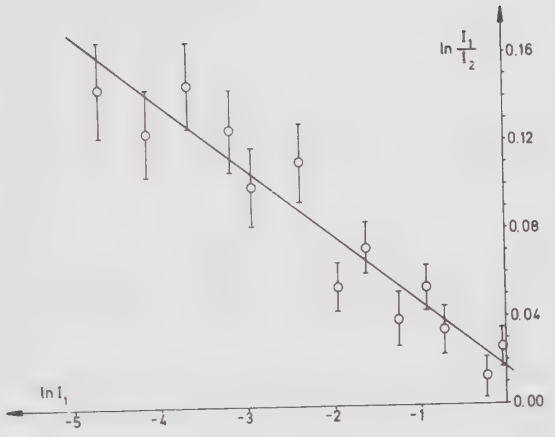


Abb. 25 : Versuch 3: Ergebnis der Isotopieeffekt-messung von Germanium in einer 9.45(At%Ge) Legierung.

5.4 Cu64 - Diffusion

Die Gleichungen (2.1oa) und (6.18a) zeigen, daß eine Abschätzung des Korrekturfaktors F (ß, N_j) und des Korrelationsfaktors einer statistischen Legierung lediglich eine Kenntnis des Faktors $ß = \frac{D_B^+}{D_A^+}$ erfordert, dessen Größe für $N_{Ge} \longrightarrow o$ aus vorhandenen Diffusionsdaten (17, 73) berechnet werden kann. Deshalb wurde zusätzlich die Kupfer - diffusion an zwei Proben von 5.12 At% und 9.52 At% Germani - um bei Temperaturen von 1254^oK bzw. 1155^oK gemessen, wobei auch in diesen Fällen die Temperaturen mit einer relativen Genauigkeit von $\Delta T = \pm 1.5^oK$ bekannt sind.

Die Auswertung erfolgte in der bei Schichtteilungsverfahren üblichen Weise mit folgenden Resultaten:

$$D_{Cu64} \quad (T=1254^{\circ}K,\ 5.12\ At\%) = 5.18 \cdot 10^{-9} \ \frac{cm^2}{sec}$$

$$D_{Cu64} \quad (T=1195^{\circ}K,\ 9.52\ At\%) = 4.08 \cdot 10^{-9} \ \frac{cm^2}{sec}$$

Aus der bekannten Konzentrationsabhängigkeit der Germaniumdiffusion bei den genannten Temperaturen, kann nun mit hinreichender Genauigkeit, $\frac{\Delta \beta}{\beta} = \pm 8\%$, das Verhältnis β angegeben werden:

$$\beta\ (5.12\ At\%) = 2.20 \pm 0.18$$

$$\beta\ (9.52\ At\%) = 1.45 \pm 0.12$$

6. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

6.1 Der Thermodynamische Faktor

Zur Berechnung des thermodynamischen Faktors wurden von 11 vorhandenen chemischen Diffusionskurven zwischen 1000°K und 1160°K (15) und den 6 Tracerdiffusionskurven zwischen 1000°K und 1190°K die Mittelwerte der jeweiligen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration gebildet. Ihr Quotient, der thermodynamische Faktor, ist in Tabelle 2 (Reihe 1) zusammen mit seinem statistischen Fehler (Reihe 2) aufgeführt. Nach Gl. (2.10a) kann man jedoch bei diesem Rechenverfahren einen systematischen Fehler begehen, wenn der thermodynamische Faktor temperaturabhängig ist oder die Korrekturgröße F vernachlässigt wird.
In Abb.26 sind die gemessenen, in konzentrierten Legierungen nur schwach temperaturabhängigen ß-Werte für Cu-Ge zusammen mit ihrem Randwert bei der unendlichen Verdünnung für 1120°K eingezeichnet.

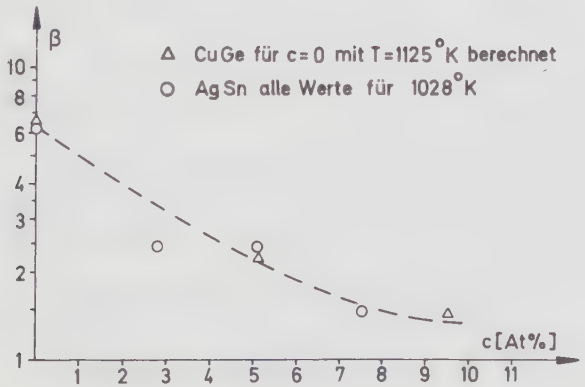


Abb. 26 : Verhältnis der Fremd- und Matrixdiffusionskoeffizienten im α-Kupfer-Germanium- und Silber-Zinn-Mischkristall.

Will man deren Konzentrationsgang mit dem Verlauf der ß-Faktoren im Ag-Sn α-Mischkristall vergleichen, dessen Legierungspartner dem Kupfer und Germanium im Periodensystem gleichgestellt sind , so bietet es sich an, die Vergleichstemperatur auf den Schmelzpunkt des jeweiligen Matrixmetalls zu normieren. Daher sind für einige Ag-Sn α-Mischkristalle aus verschiedenen Literaturdaten (1) und Messwerten von Nortrup (18) die ß-Quotienten für 1o28°K berechnet und ebenfalls in Abb. (26) aufgetragen.
In solchen Systemen gleicher Überschußwertigkeit und ähnlicher Löslichkeit scheint das Verhältnis der Tracerdiffusionskoeffizienten, auf den Schmelzpunkt der Reinmetalle bezogen, einen fast gleichen Verlauf zu haben, der als empirische Interpolation in Reihe 4 der Tabelle 2 eingetragen ist.
Diese Werte gestatten eine Abschätzung des in Reihe 5 Tabelle 2 angegebenen Faktors F.
Eine Approximation publizierter Daten der Mischungsenthalpie im Cu-Ge α-Mischkristall (74) in Form der regulären Lösung liefert die partielle molare Mischungsenthalpie des Germaniums. (Tabelle 3 , Reihe 3). Die prozentuale thermische Abweichung des thermodynamischen Faktors, gemäß Gleichung (2.12) bei 118o°K von seinem Wert bei 1ooo°K, dieses ist die Referenztemperatur aller angegebenen thermodynamischer Daten, ist in Reihe 3, Tabelle 2 zu ersehen.
Ihre Berücksichtigung ist prinzipiell möglich, aber im vorliegenden Fall deshalb nicht erfolgt, weil sie sich gegen die Korrektur F kompensiert.
Chemische Exzesspotentiale von Germanium in Cu-Ge α-Mischkristallen sind auch von Predel und Schallner (22) sowie von Jacob und Alcock (23) mit E.M.K. Methoden gemessen worden. (Tabelle 3 , Reihe 1,2)
Während ihre Übereinstimmung für höhere Konzentrationen $N_{Ge} \geq$ o.o6 befriedigend ist (Abb. 27), differieren sie erheblich im Bereich sehr verdünnter Legierungen.

C (AT% Ge)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\phi_{gemessen}$	1.05	1.27	1.49	1.73	2.04	2.34	2.70	2.65			
$\phi_{ausgegl.}$	1.14	1.31	1.51	1.74	2.00	2.29	2.61	2.95			
$\Delta\phi/\phi$ in (%)	± 7	± 9	± 8	± 9	± 8	± 9	± 9	± 8			
$\Delta\phi/\phi$ (%) ΔT	- 07	-1.22	-1.65	-1.95	-2.14	-2.19	-2.14	-2.20			
β	5	4.4	3.2	2.8	2.9*)	1.9	1.6	1.5	2.*)		
F	1.001	0.998	0.991	0.986	0.981	0.978	0.980	0.979	0.77		
ϕ_{Alcock}	1.06	1.15	1.27	1.43	1.64	1.87	2.15	2.45	2.8	3.17	
ϕ_{Predel}	1.46	1.84	2.12	2.34	2.46	2.52	2.47	2.36	2.15	1.87	1.51
ϕ aus $\tilde{D}$	1.13	1.25	1.38	1.51	1.63	1.76	1.88	2.01			

Tabelle 2: Thermodynamische Faktoren, Korrekturfaktor F und Verhältnis β der Tracerdiffusionskoeffizienten von Germanium und Kupfer.

*) gemessene Werte

C (AT % Ge)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\Delta\mu_{Ge}^{Ex}(\frac{kcal}{mol})^{*)}$		-9.50	-8.44		-7.80		-6.35		-5.75		-5.44
$\Delta\mu_{Ge}^{Ex}(\frac{kcal}{mol})^{**)}$		-7.72		-7.45		-6.85		-6.20		-5.45	
$\Delta H_{Ge}(\frac{kcal}{mol})^{***)}$		-4.59	-4.50	-4.41	-4.32	-4.23	-4.14	-4.05			
$\Delta\mu_{Ge}^{Ex}(\frac{kcal}{mol})^{****)}$		-8.42	-8.09	-7.74	-7.4	-6.94	-6.50	-6.03			
$\overline{\Delta S}_{Ge}^{Ex}(\frac{cal}{mol\,grad})$		3.82	3.59	3.32	3.4	.71	2.36	,1.98			

Tabelle 3: Chemische Exzesspotentiale von Ge in α-CuGe Legierungen bei 1000°K relativ zu festem Germanium.

*) Messwerte von Predel und Schallner (22)

**) Messwerte von Alcock et.al. (23)

***) Partielle molare Mischungsenthalpie von Germanium in regulärer Näherung nach Daten von Predel und Stein. (74)

****) Eigene Messwerte bei N_{Ge} = 0.07 mit $\Delta\mu_{Ge}^{Ex}$ = -6.5 (kcal/mol) umgerechnet.

Das wird besonders bei der Betrachtung der aus ihnen in einer Näherung 2. Grades berechneten thermodynamischen Faktoren deutlich (Abb. 28), deren Verläufe außerhalb der Standardabweichungen der eigenen Messungen liegen. Insbesondere sind die Ergebnisse von Predel und Schallner mit den entwickelten Vorstellungen über die Diffusion in Cu-Ge α-Mischkristallen nicht in Einklang zu bringen.

Gl. (2.1oa) gibt einen einfachen Zusammenhang zwischen dem chemischen Diffusionskoeffizienten und dem thermodynamischen Faktor ϕ an. Vernachlässigt man den Faktor F, Gl. (2.11), so ist allein aus der Konzentrationsabhängigkeit von D der thermodynamische Faktor unter folgenden Voraussetzungen zu berechnen: (15)

1. Für kleine Konzentrationen $N_{Ge} \leq$ o.o5 verhält sich der thermodynamische Fehler linear.

2. Die Konzentrationsabhängigkeit der Fremddiffusionskoeffizienten ist rein quadratisch. Beide Voraussetzungen haben sich in diesem System als sehr gut erwiesen, wie auch ein Vergleich der erhaltenen numerischen Ergebnisse (Tabelle 2 Reihe 8) mit den direkt ermittelten beweist. Eine lineare Extrapolation zu höheren Konzentrationen ($N_{Ge} \geq$ o.o5), wo beide Voraussetzungen verletzt sind, zeigt nur qualitative Übereinstimmung, so daß das genannte Verfahren dann vorteilhaft ist, wenn für sehr verdünnte Legierungen schnell ein Überblick über den Verlauf des thermodynamischen Faktors erhalten werden soll.

Aus der Darstellung:

$$\phi(T_o, N_{Ge}) = 1 + \frac{2AN_{Ge}^2 + BN_{Ge}}{RT_o} \qquad (6.1)$$

der eigenen Daten folgt sofort:

$$\Delta\mu_{Ge}^{Ex}(N_{Ge}, T_o) = AN_{Ge}^2 + BN_{Ge} + \text{Const.} \qquad (6.2)$$

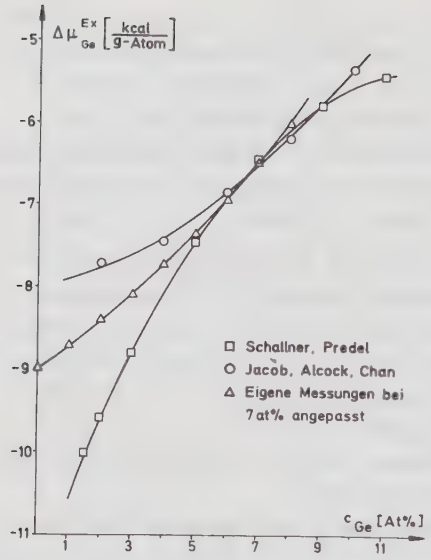


Abb. 27

Chemisches Exzesspotential von Germanium im α-Mischkristall des Kupfer-Germanium-Systems bei 1000°K (22, 23).

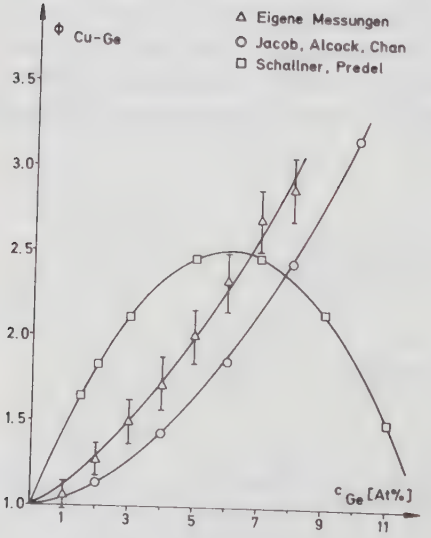


Abb. 28

Thermodynamische Faktoren im α-Mischkristall des Kupfer-Germanium-Systems bei 1000°K (22, 23).

Passt man die so gewonnenen "relativen chemischen Exzesspotentiale" an die bereits vorhandenen Messergebnisse im Bereich ihrer Übereinstimmung an, so erhält man die in Tabelle 3 ,Reihe 4 angegebenen Energien. Abb. (27) zeigt insbesondere, daß das beschriebene Verfahren gerade für kleine Fremdatomkonzentrationen den Anstieg des chemischen Exzesspotentials gut beschreibt, der von Alcock als ein Maß für die Fremdatom-Fremdatom Wechselwirkung gedeutet wird (23, 75, 76, 77). Wie in anderen ähnlichen Systemen existiert auch im Kupfer-Germanium System eine große positive Exzessentropie (Tabelle 3 , Reihe 5), die auf einen wesentlichen nichtkonfigurellen Teil der Mischungsentropie hinweist. Predel und Schallner (22) diskutieren daher auch das vorliegende Legierungssystem in Termen der Verzerrungs-, Bindungs- und Umwandlungsenergie. Straalsund und Masson (78) versuchen aus dem "starren Band Modell" den Anstieg des chemischen Exzesspotentials des Fremdatoms zu berechnen:

$$\frac{\partial \Delta \mu_F^{Ex}}{\partial N_F} = \frac{N_L^2 \left(Z_F - \frac{e}{a}(N_F) \right) \cdot \left(Z_F - Z_M \right)}{V_m \, N(\varepsilon_F)} \qquad (6.3)$$

N_L Loschmidtsche Zahl, Z_F, Z_M Wertigkeit des Fremdatoms und der Matrix, $\frac{e}{a}(N_F)$ Zahl der Leitungselektronen pro Atom in der Legierung, V_m molares Volumen und $N'(E_f)$ Zustandsdichte bei der Fermienergie pro Volumeneinheit. In der Gleichung (6.3) sind alle nichtelektronischen Beiträge zum chemischen Potential unberücksichtigt. Da die Herleitung dieser Beziehung für T = o erfolgte, wurde ferner angenommen, daß entropische Beiträge zum Exzesspotential vernachlässigbar sind, im deutlichen Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen.

Im Hinblick auf eine befriedigende Klärung der Gültigkeit solcher Modellvorstellungen zur freien Mischungsenthalpie in α-Mischkristallen des vorliegenden Typs, ist es daher besonders wesentlich, zuverlässige thermodynamische Daten zu beschaffen. Mit dem hier beschriebenen Verfahren können einerseits vorliegende Messergebnisse auf ihre Verträglichkeit mit Diffusionsexperimenten überprüft und umgekehrt der Verlauf der partiellen Mischungsenthalpie mit dem Fremdatomgehalt aus solchen Messungen experimentell angegeben werden.

6.2 Auswertung der Isotopieeffektmessungen

Es ist sinnvoll, die Auswertung und Diskussion der erhaltenen Isotopieeffektergebnisse in zwei Gruppen vorzunehmen, die den unterschiedlich differenzierten Modellvorstellungen der stark verdünnten und konzentrierten Legierung entsprechen.

6.2.1 Isotopieeffekt bei unendlicher Verdünnung

Die Fremddiffusion eines Germaniumtracers in einer sonst reinen Kupfermatrix läßt sich im Rahmen des "Vier-Frequenzenmodells" (42) beschreiben.
In einem kfz Gitter wird die Platzwechselfrequenz w_2 der Leerstelle mit dem Fremdatom von der Austauschrate w_1 mit den vier Matrixatomen unterschieden, die sowohl nächste Nachbarn der Leerstelle als auch des Fremdatoms sind. Mit sieben Matrixatomem als übernächste Nachbarn des Tracers besitzt sie die als gleich angenommene Dissoziationsfrequenz w_3 , während ihre Assoziationsrate in bezug auf das Fremdatom w_4 beträgt. Mit w_0 wird gewöhnlich die Platzwechselfrequenz im reinen Metall bezeichnet. Mit ihnen läßt sich die "effektive Dissoziationsfrequenz" H zu (42)

$$H = 2w_1 + 7F\left(\frac{w_0}{w_4}\right) \qquad (6.4)$$

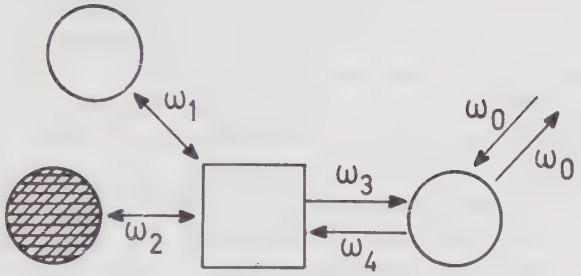


Abb. 29 : Definition der Leerstellensprünge im "Vier-Frequenzen-Modell" der Diffusion bei der unendlichen Verdünnung (42).

angeben, wobei F (w_o / w_4) den Bruchteil der Leerstelle angibt, die w_3 Sprünge machen und nicht auf den Platztyp zurückkehren, von dem diese Sprünge ausgeführt werden. F ist lediglich eine bekannte Funktion des Sprungratenverhältnisses w_o/w_4 (2), für die folgende Grenzwerte gelten:

1. $w_4 \ll w_o$ (keine Assoziationstendenz) 7F = 7
2. $w_4 = w_o$ 7F = 5.15
3. $w_4 \gg w_o$ 7F = 2

Für f_2, den Korrelationsfaktor des Traceratoms, gilt also:

$$f_2 = \frac{2w_1 + 7F(\frac{w_o}{w_4})w_3}{2w_1 + 2w_2 + 7F(\frac{w_o}{w_4})w_3} \qquad (6.5)$$

Um diesen Wert aus den Ergebnissen der Isotopieeffekt - messungen ableiten zu können, ist es notwendig, einen Wert für ΔK anzugeben. Rothman und Peterson (13) erhalten unter der Voraussetzung, daß in reinem Kupfer die Selbstdiffusion nur über Einzelleerstellen abläuft, $\Delta K_{Cu} = 0.87 \pm 0.03$. Eine Berücksichtigung von Doppelleerstellen, deren Beitrag zur Kupferdiffusion noch nicht eindeutig geklärt zu sein scheint, würde als maximalen Wert $\Delta K = 0.95$ ergeben (12). Eine abschließende experi - mentelle Klärung dieser zwei Auffassungen ist noch offen, doch neigen die erstgenannten Autoren dazu, $\Delta K_{Cu} = 0.87$ als den zur Zeit besten erhältlichen Wert für die Diffusion ihrer Einzelleerstellen anzunehmen (11). Nun brauchen ΔK_{Cu} und ΔK_{Ge} nicht übereinzustimmen. Es läßt sich jedoch zeigen , daß die folgende Relation gilt:

$$\frac{\Delta K_{selbst}}{\Delta K_{fremd}} \approx \frac{\Delta V_{selbst}}{\Delta V_{fremd}} \qquad (6.6)$$

ΔV_i Aktivierungsvolumen der Komponente i (2). Für das Matrixmetall Silber mit Indium bzw. Antimon als Fremdatom sind Quotienten von 1.05 bzw. 1.10 gemessen worden (79) in guter Übereinstimmung mit Überlegungen von Peterson (3), daß diese Verhältnisse dann angenähert eins sein sollen, wenn sich die Diffusionspartner nur wenig in der Masse unterscheiden. Man darf also im Kupfer-Germanium mit $\Delta K = 0.87 \pm 10\%$ rechnen, wobei der vermutete Fehler in der Größe der erhaltenen Messgenauigkeit liegt.
Gleichung (6.5) zeigt unmittelbar, daß der Fremdkorrelationsfaktor im allgemeinen eine Temperaturabhängigkeit zeigt. Sie ist innerhalb der kleinen Temperaturvariation von $1234^{\circ}K$ bis $1244^{\circ}K$ zu vernachlässigen, so daß aus den eigenen Messungen ein Mittelwert von: $f_2 = 0.518 \pm 0.032$ erhalten wird.

Unter Ausnutzung der allgemeinen Form von Gleichung (6.5) und des Verhältnisses des Fremddiffusionskoeffizienten D_2^+ zum Selbstdiffusionskoeffizienten D_o^+ der Matrix erhält man die folgenden Relationen (26,44):

$$\frac{D_2^+}{D_o^+} = \frac{f_2}{f_o} \frac{w_2}{w_3} \frac{w_4}{w_o}$$

$$\frac{w_4}{w_3} = EXP(-\frac{\Delta E}{RT})$$

(6.7)

(- ΔE Bindungsenergie der Leerstelle an ein benachbartes Fremdatom)
Durch Eleminierung von w_2 in Gl. (6.5) folgt:

$$\frac{w_1}{w_3} = \frac{D_2^+}{D_o^+} \cdot \frac{f_o}{1 - f_2} \cdot \frac{w_o}{w_4} - \frac{7}{2} \cdot F(\frac{w_o}{w_4})$$

(6.8)

Diese Gleichungen sind von speziellen Vorstellungen über das "Vier Frequenzenmodell" hinaus unabhängig.
Da $w_1/w_3 \geq o$ sein muß, wird durch Gl. (6.8) eine untere Grenze für das Frequenzverhältnis w_o/w_4 gegeben, das als Parameter zugehörige Werte der Quotienten w_2/w_3 und w_1/w_3 liefert. Aus den bekannten Diffusionsdaten (15,16,17) und dem gemessenen Korrelationsfaktor folgt die notwendige Bedingung $w_o/w_4 > o.2$.
In den Spalten zwei, drei, vier und fünf der Tabelle 4 sind die genannten konsistenten Frequenzverhältnisse sowie der Wert der Funktion 7F in Abhängigkeit von dem Quotienten w_o/w_4 zusammengestellt.
Eine grobe obere Grenze dieses Parameters erlaubt eine Theorie von Le Claire (5) anzugeben.

w_o/w_4	$7F\ (w_o/w_4)$	w_1/w_3	w_2/w_3	w_2/w_1	v_1/v_o	f_2
o.2	3.34	o	1.55		o	-
o.4	4.o7	1.29	3.1o	2.39	1.91	o.27
o.6	4.55	2.72	4.65	1.7o	2.69	o.37
o.8	4.89	4.22	6.2o	1.47	3.12	o.47
1.o	5.15	5.76	7.75	1.35	3.4o	o.51

Tabelle 4 : Platzwechselraten und Korrelationsfaktoren bei der unendlichen Verdünnung.

Er berechnet auf der Grundlage eines Modells, in welchem die Sattelpunktslage mit Hilfe von zwei Halbleerstellen beschrieben und das Fremdatom durch ein modifiziertes Coulombpotential abgeschirmt wird, Aktivierungsenthalpien für die einzelnen Sprünge in Relation zu denen der Matrix: $\Delta H_i = H_i - H_o$, H_o Aktivierungsenthalpie der Platz - wechsel-frequenz w_o: $w_i = v_i \, EXP(-H_i/RT)$ $(i = 1,4)$

Aus der Gl. (6.7) folgt dann sofort:

$$\frac{w_4}{w_o} = \frac{v_3}{v_o} EXP(-(\Delta E + \Delta H_3)/RT) \qquad (6.9)$$

Setzt man die berechneten Werte für $\Delta E = -2.32$ kcal/mol und $\Delta H_3 = o.34$ kcal/mol (5) ein, dann wird $w_4 > w_o$ sein, wenn $v_3 \approx v_o$ gilt. Dies ist sicher eine gute Ab - schätzung, da w_3 Sprünge am wenigsten durch das Abschir- mungspotential beeinflußt werden. Sie steht in vollem Einklang mit Untersuchungen im Kupfer-Zink und Silber- Zink System (9,1o). Es soll schon an dieser Stelle be- merkt werden, daß alle Enthalpiedifferenzen die analytische Form

$$\Delta H_i = \sum_j \psi(r_{ij}) - \Delta E \qquad (6.1o)$$

haben, (ψ abgeschirmtes Coulombpotential, r_{ij} ein Radius mit der Eigenschaft $r_{ij} \neq a_o$, a_o nächster Nachbar Abstand), so daß eine beliebige Wahl von ΔE, z.B. das Einsetzen von gemessenen Bindungsenergien, keinen Einfluß auf Gl. (6.9) hat. Da f_2 auf die Form zu bringen ist:

$$f_2 = \frac{2w_1/w_o + 7Fw_3/w_o}{2w_2/w_o + 2w_1/w_o + 7Fw_3/w_o}$$

gilt die gleiche Aussage auch für den Korrelationsfaktor. Die nachfolgenden Betrachtungen sind deshalb nur durch die Gültigkeit des Halbleerstellenmodells und die Richtigkeit des abgeschirmten Coulombpotentials in Bereichen außerhalb nächster Nachbarplätze beschränkt.
Gerade in den monovalenten Edelmetallen Kupfer und Silber scheint die letzte Voraussetzung erfüllt zu sein (6). Wenn C durch die Gleichung

$$C = R \frac{\partial \ln f_2}{\partial 1/T} \qquad (6.11)$$

definiert wird, kann aus Gl. (6.5) hergeleitet werden (5):

$$f_2 = 1 - \frac{A_2}{A_o} \cdot f_o \cdot EXP\left(\frac{C}{RT}\right) \cdot EXP\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right) \left[\frac{\nu_1}{\nu_o} \cdot EXP\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right) + \frac{7}{2} F \cdot EXP\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right)\right]^{-1}$$

A_2 bzw. A_o sind die experimentell bestimmten praeexponentiellen Faktoren der Fremd- bzw. Selbstdiffusion. Im Kupfer-Germanium System soll für A_2 ein Mittelwert von: $A_2 = 0.397$ (17), $A_2 = 0.315$ (16) und $A_2 = 0.358$ (eigene

Messung) mit $\bar{A}_2$ = o.357 angenommen werden. Rothman und Peterson haben A_o zu A_o = o.78 gemessen (13), während C im vorliegenden Legierungssystem für T = 1239°K zu C = - 7.44 kcal/mol berechnet wird (5).
Sei mit q das Produkt zweier zusammengehöriger Werte $(w_1/w_3)\cdot(w_4/w_o) = q$ bezeichnet; dann ist mit Gl. (6.7)

$$\frac{w_1}{w_o} = q\ EXP(\frac{\Delta E}{RT}) = \frac{v_1}{v_o}\ EXP(-\frac{\Delta H_1}{RT}) \qquad (6.12)$$

Unter Verwendung der nachfolgenden Energien (5) kann das zur Berechnung von f_2 noch fehlende Frequenzverhältnis v_1/v_o in Abhängigkeit von w_o/w_4 erhalten werden.

ΔH_1 = 1.o3 kcal/mol, ΔH_2 = - 11.94 kcal/mol,
ΔH_3 = o.34 kcal/mol, ΔE = - 2.32 kcal/mol .

Die Ergebnisse für v_1/v_o und den Korrelationsfaktor f_2 sind aus den Spalten 6 und 7 der Tabelle 4 zu ersehen. Die Abschätzungen des Korrelationsfaktors zeigen, daß die Matrixdiffusion durch einen Fremdatom-Leerstelle Komplex deutlich erhöht werden muß. Zur Berechnung eines voll - ständigen selbstkonsistenten Satzes von Frequenzverhältnissen wäre es notwendig, die Temperaturabhängigkeit des Isotopie-effekts zu messen. Das erscheint allerdings mit der verwen-deten Methode im Hinblick auf die kurzen Halbwertzeiten der zur Verfügung stehenden Isotope und die Probleme ihrer Trennung als sehr schwierig.
Sieht man ΔK = o.87 als wahrscheinlichen Wert für ΔK_{Ge} an, so stehen f_2 = o.47 - o.51 in relativ gutem Einklang mit den Messwerten. Ein kleinerer Wert als f_2 = o.45 (ΔK = 1) ist jedoch im Rahmen der Messergebnisse nicht möglich. Ein sehr kleiner ΔK Faktor, wie er in den Syste-men Au Sn (57) oder Ag Cd, Cu Cd (8o) gemessen worden ist und eine starke Kopplung des aktivierten Fremdatoms

mit dem Gitter bedeuten würde, ist im Kupfer-Germanium System auszuschließen. Da für das im Vergleich zum Kupfer schnell diffundierende Germanium $f_{Ge} \leq f_o$ gilt, ist es als untere Grenze für ΔK_{Ge}: $\Delta K_{Ge} \geq 0.58 \pm 0.04$ anzugeben.

6.2.2 Isotopieeffekt in konzentrierten Kupfer-Germanium Legierungen

Das Modell der statistischen Legierung liefert (21)

$$H = w f_v \quad M_o \tag{6.13}$$

Dabei ist $M_o = \sum F_s$ eine Konstante und f_v berücksichtigt die nichtstatistische Bewegung der Leerstelle, die mit A und B Atomen im allgemeinen mit unterschiedlichen Frequenzen w_A und w_B platzwechselt. Man kann dann für Gl. (2.) schreiben:

$$f_i = \frac{M_o \left(w_A N_A f_v^A + w_B N_B f_v^B \right)}{2 w_i + M_o \left(w_A N_A f_v^A + w_B N_B f_v^B \right)} \tag{6.14}$$

f_v^i sind die partiellen Korrelationsfaktoren der Leerstelle, für die in einer statistischen Legierung gilt: (28)

$$f_v^i = f_o^{-1} \cdot f_i \tag{6.15}$$

Im Falle eines reinen Metalls, d.h. $w_A = w_B$, $f_v^i = 1$, erhält man aus Gl. (6.14):

$$f_o = \frac{M_o}{M_o + 2} \qquad M_o = 7.15 \text{ für kfz} \tag{6.16}$$

Für statistische Legierungen ist die Relation

$$\frac{D_A^+}{D_B^+} = \frac{w_A f_A}{w_B f_B} \tag{6.17}$$

gültig, so daß f_i auch durch das Verhältnis der Tracerdiffusionskoeffizienten der Legierungspartner ausgedrückt werden kann:

$$f_i = \frac{(2+M_o)(N_A D_A^+ + N_B D_B^+) - 2D_i^+}{(2+M_o)(N_A D_A^+ + N_B D_B^+)} \tag{6.18}$$

oder mit dem definierten Faktor ß:

$$f_B = 1 - \frac{2ß}{(2+M_o)(1+N_B(ß-1))} \tag{6.18a}$$

Auf der Grundlage der "Path Probability Method" ermitteln Kikuchi und Sato (81) gleichfalls die Korrelationsfaktoren in statistischen Legierungen. In ihren Betrachtungen wird einschränkend angenommen, daß eine einmal von dem jeweils betrachteten Traceratom dissozierte Leerstelle nicht an dieses zurückkehrt ($F_s = 1$). Wenngleich der qualitative Verlauf der numerischen Ergebnisse mit den Korrelations - faktoren Mannings übereinstimmt, so findet man doch aus dem genannten Grund stets $f_{Manning} \leq f_{Sato}$ für den Korrelationsfaktor der schneller diffundierenden Komponente. Computersimulationen des "random walk" von Leerstellen in statistischen Legierungen zeigen in ihren Ergebnissen vollständige Übereinstimmung mit den Gleichungen (6.18) (82,83). Eine qualitative Abschätzung des Einflusses von Bindungen zwischen einer Leerstelle und einem Fremdatom auf den Korrelationsfaktor dieses Atoms in einer Legierung ist folgendermaßen möglich. Setzt man voraus, daß auch in diesem Fall die

allgemeine Form des Korrelationsfaktors gemäß Gl. (2.6) erhalten bleibt, dann ist eine positive Bindungsenergie zwischen Fremdatom und Leerstelle damit verbunden, daß $H_{Bindung} \leq H_{statistisch}$ ist, d.h. f_i (i geb.) $\leq f_i$ stat. wird. Die Annäherung an das statistische Modell wird mit zunehmender Fremdatomkonzentration größer und dann recht gut sein, wenn im Mittel jede Fehlstelle mit mindestens einem Fremdatom besetzt ist. Sowohl durch die Wahl hoher Versuchstemperaturen, im Vergleich zum Legierungsschmelzpunkt, als durch Bindungsenergien wird diese Tendenz für die schnellere Komponente verstärkt.
Mit den ß-Ergebnissen (Kap. 5.4) folgt für den statistischen Korrelationsfaktor: f_{Ge} (5.12 At%) = 0.55 ± 0.03 und f_{Ge} (9.52 At%) = 0.70 ± 0.02 .
Da diese Werte als obere Schranke der tatsächlichen Korrelationsfaktoren anzusehen sind, erlauben die gemessenen $f \cdot \Delta K$ Ergebnisse einen Rückschluß auf minimale Kopplungsfaktoren ΔK_{Ge} in Legierungen: ΔK_{Ge} (5.12 At%)= 0.77 und ΔK_{Ge} (9.45 At%) = 0.66 .
Wie schon in der stark verdünnten Legierung, so ist es auch in den konzentrierten nur möglich, einen zulässigen Bereich für die Korrelationsfaktoren der Fremddiffusion anzugeben. Aber gerade der Vergleich des statistischen Korrelationsfaktors bei 5 At% Germanium mit dem bei etwa der gleichen Temperatur gemessenen Korrelationsfaktor in der unendlichen Verdünnung, dort sollte man f_{Ge} = 0.57 ± 0.03 als den kleinsten Wert betrachten, deutet an, daß im vorliegenden Legierungssystem die statistische Näherung schon bei geringen Legierungskonzentrationen eine sehr gute Beschreibung des Diffusionsverhaltens von Germaniumatomen liefert.
Läßt man die nicht bekannte Temperaturabhängigkeit der Korrelationsfaktoren unberücksichtigt, dann kann im α-Mischkristall des Kupfer-Germanium Systems ihre Konzentrationsabhängigkeit bei der Temperatur maximaler Löslichkeit durch die Ungleichung $0.51 \leq f_{Ge} \leq 0.70$ angegeben werden.

Dieser geringe Einfluß der Korrelation auf den Konzentrationsgang der Fremddiffusion, $\Delta f \leq 34\%$, wird auch in dem ähnlich konstituierten System Kupfer-Zink beobachtet (9, 84, 85). Rothman und Peterson finden hier eine Variation von f_{Zn} zwischen f_{Zn} (0%) = 0.47 und f_{Zn} (30%) = 0.57 , also eine Änderung um 21%. Damit ist eine Abnahme der ΔK Faktoren von ΔK (0%) = 0.87 auf ΔK (30%) = 0.76 verbunden, die zumindest qualitativ auch im Kupfer-Germanium System beobachtet wird. Insbesondere bei der hohen Zinkkonzentration von 30 At% stehen ihre Messergebnisse mit dem Manningschen Formalismus in sehr gutem Einklang. Es wäre daher wünschenswert, eine Überprüfung der gefundenen Zusammenhänge in weiteren im Periodensystem ähnlich gestellten Edelmetallmischkristallen vorzunehmen.

6.3 Auswertung der Fremddiffusionsmessungen

Die Ergebnisse des Arrheniusausgleichs der Fremd- und chemischen Diffusionsexperimente (15), die in den Tabellen A4 zusammengefasst sind, zeigen die Abb. 3o und 31. Bei einem Vergleich der Pseudoaktivierungsenergien muß berücksichtigt werden, daß gemäß Gl. (2.1oa) im Falle der chemischen Diffusion die Pseudoaktivierungsenergie $\tilde{Q}$ aus den Beiträgen der Gl.(6.19, 6.2o, 6.21) besteht; $\tilde{Q} = Q + Q_\phi + Q_F$

$$Q := -R \cdot \frac{\partial \ln D^+_{Ge}}{\partial 1/T} \tag{6.19}$$

$$Q_\phi := -R \cdot \frac{\partial \ln \phi}{\partial 1/T} = -\frac{2\Delta H}{\phi} \tag{6.2o}$$

$$Q_F := -R \cdot \frac{\partial \ln F}{\partial 1/T} \tag{6.21}$$

$$Q_F \approx N_{Ge} \cdot R\bar{T} \cdot \ln\bar{\beta} \cdot \left[\frac{1}{\bar{\beta}} - \frac{2\cdot\bar{\beta}\cdot N_{Cu}\cdot(\bar{\beta}^2 - 1)}{M_o\cdot(N_{Ge}+\beta N_{Cu})^2\cdot(N_{Cu}+\beta N_{Ge})^2} \right]$$

Die Beiträge (6.2o) und (6.21) sind im betrachteten Temperaturbereich fast ausschließlich eine Funktion der Germaniumkonzentration, wobei in der Gleichung (6.21) für $\bar{T}$, $\bar{\beta}$ eine mittlere Versuchstemperatur mit zugehörigen ß-Quotienten einzusetzen ist. Die numerischen Ergebnisse für das voliegende System bei 11oo°K zeigt die Tabelle 5. Der geringen theoretischen Differenz von Q und $\tilde{Q}$ entspricht die Auftragung der aus den Experimenten berechneten Werte (Abb. 3o), die innerhalb der Messfehler gut übereinstimmen. Insgesamt nimmt die Pseudoaktivierungsenergie der Fremddiffusion von Germanium um etwa 1.5 (kcal/mol) bis zur Löslichkeitsgrenze hin ab.

N_{Ge}	Q_ϕ	Q_F	N_{Ge}	Q_ϕ	Q_F
o.o	o	o	o.o5	-o.28	-o.o1
o.o1	-o.o8	o.oo	o.o6	-o.24	+o.o2
o.o2	-o.14	-o.o6	o.o7	-o.24	+o.o2
o.o3	-o.18	-o.o4	o.o8	-o.24	+o.o3
o.o4	-o.21	-o.o2	o.o9	-o.24	+o.o3

Tabelle 5 : Q_ϕ und Q_F für T = 11oo°K. Alle Energien in (kcal/mol).

Schreibt man den thermodynamischen Faktor folgendermaßen um,

$$\phi = \phi^* \, EXP(-\frac{Q_\phi}{RT}) \qquad (6.22)$$

so kann D_o mit $\tilde{D}_o/\phi$ verglichen werden (Tab. A4 und Abb. 31).
Auch hier besteht Übereinstimmung im Rahmen der experimentellen Genauigkeit.
Um einen Einblick in die Struktur von Q zu erhalten, wird Gl. (2.19) nach der reziproken Temperatur abgeleitet. Unter Einbezug von Gl. (6.11) folgt:

$$Q = -C - R \cdot \frac{\partial \ln C_o}{\partial 1/T} - \sum_{i=1}^{12} i \cdot \alpha_i \, \frac{(H_{Bi}\Gamma_i + R\frac{\partial \Gamma_i}{\partial 1/T})}{\sum_{i=1}^{12} i \cdot \Gamma_i \cdot \alpha_i} \qquad (6.23)$$

Nun gilt nach Gl. (2.15)

$$\langle H_B \rangle := \sum_{i=1}^{12} \alpha_i H_{Bi} = R \frac{\partial}{\partial 1/T} \ln\left(\frac{C_v}{C_o}\right) \tag{6.24}$$

Die mittlere Bildungsenergie einer Leerstelle in der Legierung beträgt also (19):

$$H_{eff} := H_o^f - \langle H_B \rangle \tag{6.25}$$

wobei mit H_o^f die Bildungsenthalpie einer Leerstelle im reinen Matrixmetall bezeichnet sei. Dann kann der Molenbruch der Gesamtleerstellenzahl c_v mit

$$C_v = q(N_2)\, EXP\left(-\frac{H_{eff}}{RT}\right) \tag{6.26}$$

angegeben werden. Die Funktion $q(N_2)$ berücksichtigt die unbekannte "effektive Bildungs- und Bindungsentropie" der Legierung.
Sander (19) hat eigene resistometrische und Janks (20) Messungen der Fehlstellenbildungsenergie in der beschriebenen Weise ausgewertet und findet (alle Energien in kcal/mol):

H_{B1}	H_{B2}	H_{B3}	H_{B4}	H_{B5}
3.23	5.31	7.38	9.5	8.1

In guter Näherung findet man: $-R \frac{\partial \ln C_o}{\partial 1/T} = H_o^f$, so

daß Gl. (6.23) die folgende Form annimmt:

$$Q = -C + H_o^f - \frac{\sum_{i=1}^{12} i \cdot \alpha_i \cdot \left(H_{B_i} \cdot \Gamma_i + R \frac{\partial \Gamma_i}{\partial 1/T} \right)}{\sum_{i=1}^{12} i \cdot \Gamma_i \cdot \alpha_i} \qquad (6.27)$$

Sie zeigt unmittelbar, daß es innerhalb des vorgestellten Modells nicht möglich ist, die Pseudoaktivierungsenergie additiv aus Bildungs- und Wanderungsenergien eines Fremdatoms in einer konzentrierten Legierung zusammenzusetzen. Nur wenn es einen Platzwechseltyp gibt, wie zum Beispiel im Fall der unendlichen Verdünnung, kann eine Interpretation der gemessenen Aktivierungsenergie der Fremddiffusion getrennt nach Bildungs- und Wanderungsenergien erfolgen.

Im Gegensatz hierzu liefert eine Analyse des isothermen Konzentrationsverlaufs der Fremddiffusionskoeffizienten detaillierte Aussagen sowohl über die Bindungsenergien als auch über die Austauschraten von Fremdatomen mit Leerstellen in konzentrierten Legierungen.
Eine qualitative Betrachtung der gemessenen Fremddiffusionskoeffizienten in der doppellogarithmischen Auftragung (Abb. 11) zeigt, daß der Tracerdiffusionskoeffizient von Germanium, ähnlich wie die Fremddiffusionskoeffizienten in den Silbersystemen (Abb. A1), in Form einer Potenzreihe mit zunehmender Legierungskonzentration ansteigt. Man erkennt, daß dieser Anstieg für $N_{Ge} > 0.015$ nichtlinear ist. Da im Kupfer-Germanium-System die Bindungsenergie einer Leerstelle an ein Fremdatom nach Messungen von Sander (19): $-H_{B1} = \Delta E = -3.2$ (kcal/mol) beträgt, folgt aus der Gl. (2.12) von Bocquet (47), mit $w_{23} = w_2$, $B > 0$ in Übereinstimmung mit Abb. 11. Zugleich muß jedoch geschlossen werden, daß für Germaniumkonzentrationen von mehr als 1.5 At% höher als zweifach assoziierte Fremdatom-Leerstelle-Komplexe für die Fremddiffusion berücksichtigt werden müssen.

Da nach Gl. (2.19) nur assoziierte Leerstellen den Verlauf des Fremddiffusionskoeffizienten mit der Konzentration beeinflussen, ist eine solche Kurvenanalyse ein empfindliches Hilfsmittel bei der Entscheidung, welche Komplexe mindestens in einer Legierung bei einer vorgegebenen Fremdatomkonzentration zu erwarten sind.
Eine solche Information wird aber gerade bei der Berechnung von Fehlstellenbildungsenergien benötigt.
Weitergehende Aussagen erlaubt die Untersuchung der in Abb. 32 dargestellten normierten Diffusionskoeffizienten $D^N = D^*(N_{Ge})/D^*(o)$ in der Form des hier entwickelten Modells. Nach Gl. (2.19) gilt:

$$D^N(N_2) = \frac{f_2(N_2)}{f_2(0)} \cdot \frac{C_o(N_2)}{C_o(0)} \cdot \left[1 + \sum_{i=2}^{12} i \cdot s_i \frac{\Gamma_i}{\Gamma_1} \cdot \frac{N_2^{i-1}}{12} \cdot EXP\left(\frac{H_{Bi} - H_{B1}}{RT} \right) \right] \qquad (6.28)$$

Für sehr kleine Konzentrationen ($N_{Ge} < o.o1$) darf $f_2(N_{Ge}) = f_2(o)$ gesetzt werden. (Dies zeigt auch die Isotopieeffektmessung 2. bei 5At% Germanium). Ferner ist in diesem Konzentrationsbereich noch die "Lomer-Gleichung" (26) gültig:

$$\frac{C_o(N_2)}{C_o(0)} = 1 - 12 \cdot N_2 \qquad (6.29)$$

Damit folgt aus (6.28) ein linearer Verlauf von $D^N(N_2)$:

$$D^N(N_2) = 1 + \left(11 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} EXP\left(\frac{H_{B2} - H_{B1}}{RT} \right) - 12 \right) \cdot N_2 \qquad (6.30)$$

Wie schon bei der Gleichung (2.19), so ist auch in der linearen Näherung für sehr kleine Fremdatomkonzentrationen der Grenzfall der statistischen Legierung $D^N(N_2) = 1$ recht gut erfüllt.
Berechnet man mit Gl. (2.16) und den ermittelten Bindungsenthalpien im Temperaturbereich von $1000^oK \leq T \leq 1150^oK$ die Assoziationsgrade der einzelnen Komplexe, so findet man, daß $\alpha_5(9.5At\%, 1000^oK) < 1\%$ ist, so daß die Summation in Gl. (6.28) nur bis i = 4 durchgeführt zu werden braucht.
Passt man den Meßkurven der Abb. 32 Polynome 3. Grades an, so liegen die linearen Ausgleichskoeffizienten A_1 in dem Intervall: $o < A_1 < 1o$. Daraus folgt mit den angegebenen Bindungsenthalpien bei $T = 1100^oK$ ein Verhältnis

$$\Gamma_2/\Gamma_1 : \quad o.4 < \Gamma_2/\Gamma_1 = \Gamma_2/w_2 < o.8$$

Wenn auch die Fehlergrenzen sowohl bei den Bildungsenthalpien als auch bei den Fremddiffusionskoeffizienten durch zusätzliche Messungen noch enger gezogen werden müssen, so ist doch schon im Rahmen der jetzigen Auswertungsgenauigkeit deutlich, daß ein zweites Fremdatom mit etwas geringerer Bindungsenergie als ein erstes an eine Leerstelle assoziiert wird und dadurch die mittlere Platzwechselrate pro Fremdatom am betrachteten Komplex sinkt. Eine Ausdehnung dieser Betrachtungsweise auf höher indizierte Komplexe ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt experimentell noch nicht hinreichend abgesichert; dennoch können aus der Gl. (6.28) einige qualitative Schlüsse gerade im Hinblick auf die Silbersysteme der Abb. A1 gezogen werden. Mit dem entwickelten "Komplexmodell" läßt sich das Verhältnis $c_o(N_2)/c_o(o)$ unmittelbar angeben:

$$\frac{C_o(N_2)}{C_o(0)} = \frac{q(N_2)\,EXP(\frac{<H_B>}{RT})}{1 + \sum_{i=1}^{12} s_i N_2^i\, EXP(\frac{H_{Bi}}{RT})} \qquad (6.31)$$

Zum Konzentrationsverlauf des normierten Fremddiffusionskoeffizienten der Gl. (6.28) tragen drei Faktoren bei:

i) der Quotient der Korrelationsfaktoren $f_2(N_2)/f_2(o)$.

Die Messungen im vorliegenden Cu-Ge und auch die im Cu-Zn-System zeigen, daß seine Änderung im gesamten Mischkristall höchstens einen Faktor 1.4 beträgt. Ein solcher Verlauf ist, wie das Silber-Zinn-System andeutet, auch in anderen Mischkristallen ähnlichen Typs zu erwarten.

ii) Nach der Le Claireschen Theorie (5) sinkt die Bindungsenthalpie eines Fremdatoms positiver Überschußladung gegenüber den Matrixelementen Silber und Kupfer an eine Leerstelle mit fallender Überschußladung. Sie ist in Silbersystemen für Elemente gleicher Überschußladung kleiner als in Kupfer. Im Kupfer-Germanium-System nimmt die Bindungsenthalpie pro Atom für höhere Komplexe ab. Dies ist infolge der abstoßenden Fremdatom-Fremdatom-Wechselwirkung (87) auch zu erwarten. Eine gleiche Änderung der Bindungsenergien im Zähler und Nenner der Gl. (6.31) verläuft kompensatorisch, so daß für gleiche Molenbrüche N_2 zweier Systeme, die sich durch die Überschußladung des Fremdatoms unterscheiden, der Quotient $c_o(N_2)/c_o(o)$ nicht sehr verschieden sein sollte.

iii) Dagegen führt mit Änderung der Bindungsenthalpien im dritten Faktor (6.32)

$$\left(1 + \sum_{i=1}^{12} i \cdot \frac{\Gamma_i}{\Gamma_1} \frac{N_2^{i-1}}{12} \cdot s_i \, \mathrm{EXP}\left(\frac{H_{Bi} - H_{B1}}{RT}\right)\right) \qquad (6.32)$$

der gerade für die Systeme mit großer Löslichkeit den dominierenden Beitrag liefert, zu einer erheblichen Änderung der Vorfaktoren der Potenzen von N_2 .

Setzt man voraus, daß sich für verschiedene Systeme die Quotienten Γ_i / Γ_1 in annähernd gleicher Weise mit dem Index i ändern, so wird die Kurve $D^N(N_2)$ um so eher ansteigen, je höher die Überschußladung des Systems ist. Ein solches Verhalten wird in Silbersystemen Ag Cd, Ag In, Ag Sn (Abb. A1) beobachtet.

Zur quantitativen Abstützung dieser Betrachtung ist es notwendig, weitere Messungen der Leerstellenbildungsenergien in Kupfer- und Silber- α -Mischkristallen durchzuführen und die phänomenologischen Vorstellungen des "Komplexmodells" durch eine direkte Messung der Leerstellenkonzentration zu überprüfen. Die gleichzeitige Messung der Gitterkonstanten und der makroskopischen Längenänderung einer Legierungsprobe ist darüberhinaus die derzeit einzige Methode, um die Funktion $q(N_2)$ in Gl. (6.26), d.h. die tatsächliche Leerstellenzahl, zu ermitteln. Solche Versuche sind in der Vorbereitung. Im Hinblick auf diese Zielsetzung erscheint es zur Erhöhung der statistischen Sicherheit ebenfalls wesentlich, isotherm eine große Zahl von Tracerdiffusionsexperimenten bei verschiedenen Legierungskonzentrationen durchzuführen, aus deren Konzentrationsverlauf dann die Verhältnisse Γ_i / Γ_1 berechnet werden können.

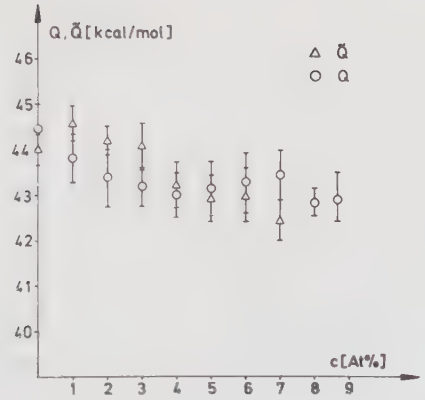


Abb. 30 : Pseudoaktivierungsenergien der Tracer- bzw. chemischen Diffusion im Kupfer-Germanium α-Mischkristall.

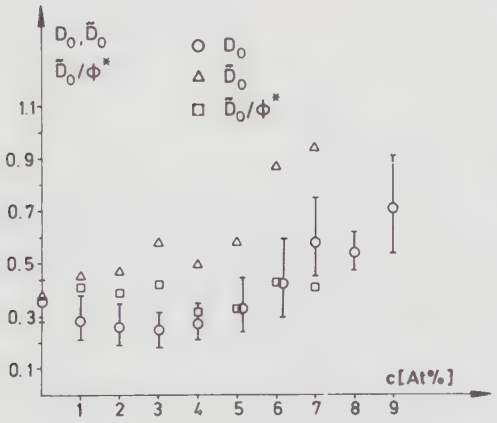


Abb. 31 : Praeexponentielle Faktoren der Tracer- bzw. chemischen Diffusion im Kupfer-Germanium α-Mischkristall.

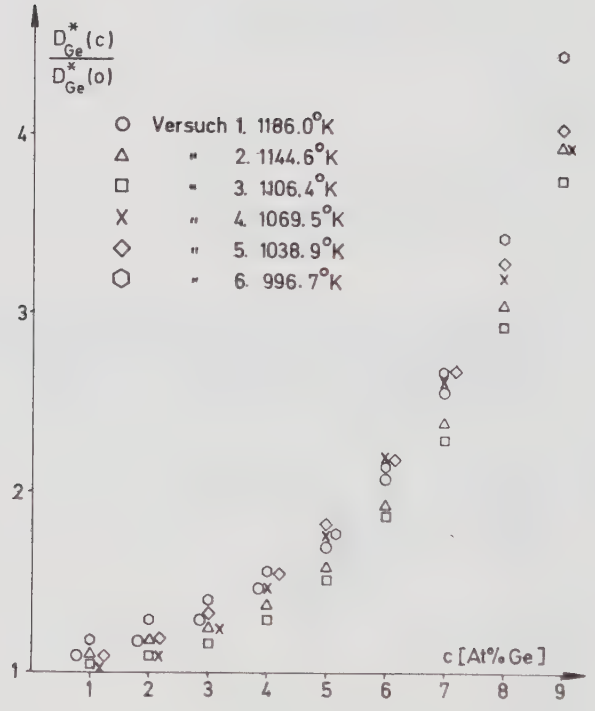


Abb. 32 : Normierte und ausgeglichene Tracerdiffusionskoeffizienten der Versuche 1 - 6.

7. Zusammenfassung

Es war Ziel dieser Arbeit, im α-Mischkristall des Kupfer-Germanium-Systems folgende Fragen experimentell zu untersuchen:

i) Kann aus Messungen der chemischen- und der Fremd - diffusion der thermodynamische Faktor berechnet und der Verlauf des chemischen Exzesspotentials des Fremdatoms mit der Konzentration angegeben werden?

ii) Welchen Wert hat der Korrelationsfaktor f_{Ge} in der reinen Kupfermatrix? Sind die Messergebnisse des Isotopieeffekts für ein Element hoher Überschußladung gegenüber der monovalenten Kupfermatrix im Rahmen bekannter theoretischer Vorstellungen zu deuten? Welchen Einfluß hat der Korrelationsfaktor von Germanium auf den Verlauf des Fremddiffusionskoeffizienten im konzentrierten α-Mischkristall des Legierungssystems?

iii) Läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit des Tracerdiffusionskoeffizienten von Germanium bei Temperaturen maximaler Germaniumlöslichkeit mit den charakteristischen Verläufen der Fremddiffusion von Zinn, Indium und Cadmium in Silber korrelieren? Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Fremddiffusion und den gemessenen Leerstellenbildungsenergien im α-Mischkristall des Kupfer-Germanium-Systems?

Die Beantwortung des ersten Fragenkomplexes ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil einerseits sehr divergierende experimentelle Ergebnisse aus E.M.K. Messungen von Predel und Schallner sowie Alcock et al. für Kupfer-Germanium α-Mischkristalle vorliegen, andererseits der thermodynamische Faktor unmittelbar in die Berechnung der Transportwärme und die effektive Ladungszahl des stationären Thermo- bzw. Elektrotransports in nichtverdünnten Legierungen eingeht.

Es wurde in dieser Arbeit die um den Leerstellenflußterm einer statistischen Legierung erweiterte Darkensche Gleichung so umgeformt, daß der Fremddiffusionskoeffizient dem chemischen Diffusionskoeffizienten direkt proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor läßt sich durch das ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit gemessene Verhältnis ß der Tracerdiffusionskoeffizienten von Germanium und Kupfer bei verschiedenen Legierungskonzentrationen angeben. Mögliche Abweichungen vom Formalismus der statistischen Legierung durch Wechselwirkungen der Legierungspartner mit den Leerstellen werden diskutiert.

Während die erhaltenen Ergebnisse für den thermodynamischen Faktor und das chemische Exzesspotential von Germanium in qualitativer Übereinstimmung mit denen von Alcock stehen, können die Messungen von Predel und Schallner nicht mit den entwickelten Vorstellungen zur Diffusion im Kupfer-Germanium α-Mischkristall in Einklang gebracht werden.

Die Untersuchung des Fremdkorrelationsfaktors eines Elements hoher Überschußladung durch Isotopieeffektmessungen in den Edelmetallen Kupfer oder Silber ist bisher nicht durchgeführt worden, weil für die gewünschten Diffusionspaarungen bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt entweder keine geeigneten Isotope vorliegen oder die Separation ihrer Strahlung auf experimentelle Schwierigkeiten stößt.

In dieser Arbeit wird erstmals mit Hilfe eines dazu entwickelten magnetischen Spektrometers das Verhältnis der Ge68 und Ge77 Diffusion simultan durch den getrennten Nachweis hochenergetischer Positronen und Elektronen der beiden Isotope gemessen.

Für die unendliche Verdünnung wird mit $\Delta K_{Ge} = 0.87$ der Korrelationsfaktor zu f_{Ge} ($T = 1239^{o}K$) $= 0.518 \pm 0.03$ bestimmt. Ein theoretisches Verständnis dieses Werts ist möglich, wenn die Le Clairesche Theorie der Fremdkorrelation im "Vier-Frequenzenmodell" um die "effektive Dissoziationsfrequenz" $F(w_0/w_4)$ erweitert und die Annahme $v_1/v_0 = 1$ durch ein konsistent berechnetes Verhältnis v_1/v_0 ersetzt wird.

Dabei erfolgt eine Diskussion der Platzwechselraten w_j/w_o (j = 1,3) unter Einbezug der Fremd- und Selbstdiffusionsmessungen im reinen Kupfer als Funktion von w_o/w_4. Auch im vorliegenden System ist die mittlere Platzwechselrate von Kupferatomen an einem Fremdatom-Leerstellekomplex deutlich gegenüber der an einer "freien Leerstelle" im reinen Kupfer erhöht.
Der Vergleich der Isotopieeffektmessungen in zwei Legierungen mit 4.8 bzw. 9.45 At% Germanium mit den Ergebnissen für die Korrelationsfaktoren, die mit Hilfe der gemessenen ß-Verhältnisse für eine statistische Legierung erhalten wurden, zeigt, daß in dem vorliegenden System die statistische Näherung den Konzentrationsverlauf des Fremdkorrelationsfaktors befriedigend wiedergibt. Insgesamt nimmt f_{Ge}, bezogen auf seinen Wert bei der unendlichen Verdünnung, um einen maximalen Faktor von 1.4 zu.
Wie auch in den genannten Silbermischkristallen erhöht sich der Fremddiffusionskoeffizient von Germanium mit wachsendem Fremdatomgehalt. Zur Erklärung dieses Verhaltens wird, in Erweiterung eines Modells von Hehenkamp und Sander zur Berechnung von Leerstellenbildungsenergien, ein phänomenologisches "Komplexmodell" vorgeschlagen. Seine Anwendung in sehr verdünnten Kupfer-Germanium-Legierungen zeigt, daß die mittlere Platzwechselrate pro Fremdatom an einer mit zwei Germaniumatomen besetzten Leerstelle im Vergleich zu einer einfach assoziierten abnimmt. Eine Ausdehnung dieser Betrachtungsweise auf höher assoziierte Komplexe, deren Existenz aus den vorliegenden Diffusionsmessungen gefolgert werden kann, ist möglich, wenn die Messungen über die tatsächlichen Leerstellenzahlen im gesamten Mischkristall abgeschlossen sind. Es ist mit dem Modell eine qualitative Deutung des Verlaufs der Fremddiffusion in den genannten Silbersystemen möglich.

8. Literaturverzeichnis

1) Y. Adda, J. Philibert; La Diffusion dans les Solides, Presses Universitaires de France, Paris (1966)

2) N.L. Peterson; in: Solid State Physics Vol 22 (1968) F. Seitz, D. Turnball (Ed.)Academic Press N.Y.

3) N.L. Peterson; in: Diffusion in Solids, A.S. Nowick, J.J. Burton (Ed.) 115-17o), Academic Press New York (1975)

4) D. Lazarus; in: Solid State Physics Vol 1o (196o) 71-127, F. Seitz, D. Turnbull (Ed.) Academic Press New York

5) A.D. Le Claire; Phil. Mag. 7 (1962) 141

6) N.H. March, J.S. Rousseau; Crystal Lattice Defects Vol 2 (1971) 1

7) A.B. Lidiard; Phil. Mag. 5 (196o) 1171

8) R.E. Howard, J.R. Manning; Phys. Rev. 154 (1967) 561

9) S.J. Rothman, N.L. Peterson; Phys. Rev. B 2 (197o) 154o

1o) S.J. Rothman, N.L. Peterson; Phys. Rev. 154 (1967) 552

11) S.J. Rothman, N.L. Peterson; in: Atomic Transport in Solids and Liquids, A. Lodding, T. Lagerwall (Ed.) p. 245, Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen (1971)

12) H. Mehrer, A. Seeger; Phys. Stat. Sol. 35 (1969) 313

13) S.J. Rothman, N.L. Peterson; Phys. Stat. Sol. 35 (1969) 3o5

14) R.A. McKee, J.P. Stark; Phys. Rev. B 7 (1973) 613

15) V. Schlett; Diplomarbeit, Göttingen (1972)

16) S.M. Klotsman et al; Fiz. Met. Metallov. 31 No. 2 (1971)

17) F.D. Reinke, C.E. Dahlstrom; Phil. Mag. 22 (197o) 57

18) K. Nortrup; Dissertation, Göttingen (demnächst)

19) L. Sander; Diplomarbeit, Göttingen (1976)

2o) R. Jank; Dissertation, Innsbruck (1975)

21) J.R. Manning; Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals, Van Nostrand. Princeton (1968)

22) B. Predel, U. Schallner; Mat. Sci. Eng. 1o (1972) 249

23) K.T. Jacob, C.B. Alcock, J.C. Chan; Acta.Met. 22 (1974) 545

24) J. Crank; Mathematics of Diffusion, Oxford (1956)

25) L.S. Darken; Trans. AIME 174 (1948) 184

26) R.E. Howard, A.B. Lidiard; Reports on Progress in Phys. 7 (1964) 161

27) J.R. Manning; Acta.Met. 15 (1967) 817

28) J.R. Manning; Phys. Rev. B 4 (1971) 1111

29) J.R. Manning; Zeitschrift für Naturforschung 26a (1971) 69

3o) R.O. Meyer; Phys. Rev. 181 (1969) 181

31) M.J. Dallwitz; Acta.Met. 2o (1972) 1229

32) M.A. Danayanda; Met. Transact. 2 (1971) 334

33) Th. Heumann; Z. Phys. Chem. 2o1 (1952) 168

34) N.R. Iorio, M.A. Danayanda, R.E. Grace; Met. Transact. 4 (1973) 1339

35) G.H. Cheng, M.A. Danayanda, R.E. Grace; Met. Transact. 6A (1975) 21

36) Th. Heumann; private Mitteilung Th. Hehenkamp (1973)

37) T.R. Anthony; in: Diffusion in Solids, A.S. Nowick, J.J. Burton (Ed.) 353-36o, Academic Press New York (1975)

38) Th. Hehenkamp, V. Schlett; Verhandl. DPG (VI) 7 (1972)

39) J. Giesen; Dissertation, Göttingen (1975)

4o) W. Rembges; Dissertation, Göttingen (1975)

41) U. Härter; Diplomarbeit, Göttingen (1974)

42) J.R. Manning; Phys. Rev. 136 (1964) 1758

43) A.D. Le Claire; Phil. Mag. 14 (1966) 1271

44) A.D. Le Claire; in: Phys. Chemistry, H. Eyring, D. Henderson, W. Jost (Ed.) Vol 1o 261-33o Academic Press New York (197o)

45) G.H. Vineyard; J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 121

46) J.G. Mullen; Phys. Rev. 121 (1961) 1649

47) J.L. Bocquet; C.E.N. Saclay Rep. CEA-R-4292 (1972)

48) C.T. Tomizuka; in: Experimental Methods of Material Research 279-299 Interscience Publishers New York (1967)

49) D. Bergner; in: Diffusion in metallischen Werkstoffen 207-250 VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1970)

50) Th. Hehenkamp; Z. Metallkunde 58 (1967) 545

51) R.W. Balluffi; Acta. Met. 8 (1960) 871

52) C. Wagner; Acta. Met. 17 (1969) 99

53) F.J. Van Loo; Acta. Met. 18 (1970) 1107

54) Th. Hehenkamp; Habilitationsschrift, Münster (1966)

55) J. Giesen; Diplomarbeit, Münster (1971)

56) Th. Heumann, W. Reerink ; Acta. Met. 14 (1966) 201

57) Th. Heumann, H. Küper; in: Atomic Transport in Solids and Liquids, A. Lodding, T. Lagerwall (Ed.) 241 Verlag Z. f. Naturforschung, Tübingen (1971)

58) Th. Heumann, J.G. Kohl; Acta. Met. 22 (1974) 21

59) J.W. Colby; Bell Telephone Lab. Allentown, Pennsylvania (1971)

60) Th. Hehenkamp, J. Böcker; in: Quantitative Analysis with Electron Microprobes and Secondary Ion Mass Spectrometry, E. Preuss (Ed.) 57-67 KFA Jülich, Jül. - Conf. - 8 (1973)

61) A. Kohn, J. Levasseur et al ; Acta. Met. 18 (1973) 163

62) K.L. Komarek; Z. Metallkunde 64 (1973) 325, 406

63) R. Wübbenhorst; Dissertation, Göttingen (1973)

64) Th. Hehenkamp; R. Wübbenhorst; Z. Metallkunde 64 (1973)69

65) J. Philibert; in: Metallurgical Chemistry. Proceedings of a symposium held at Brunel University 1o5, O. Kubaschewski (Ed.) (1971)

66) C.G. Fink, V. Dokras; J. Electr. Chem. Soc. 95 (1949) 8o

67) C.M. Lederer, J.M. Hollander, I. Perlman; Table of Isotops, John Wiley, New York (1968)

68) M. Manz; Diplomarbeit, Göttingen (1974)

69) W.B. Pearson; Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press London (1958)

7o) D.R. Campbell; Phys. Rev. B 12 (1975) 2318

71) S.J. Rothman, N.L. Peterson; unveröffentlicht (1975)

72) L.D. Hall; J. of Chem. Phys. 21 (1953) 87

73) S.J. Rothman, N.L. Peterson; Phys. Stat. Sol. 35 (1969) 3o5

74) B. Predel, D.W. Stein; Z. Naturforschung 26a (1971) 722

75) C.B. Alcock, K.T. Jacob; Acta. Met. 22 (1974) 539

76) K.T. Jacob, C.B. Alcock; Acta. Met. 21 (1973) 1o11

77) C.B. Alcock, K.T. Jacob, T. Palamutcu; Acta. Met. 21 (1973) 1oo3

78) J.L. Straalsund, D.B. Masson; Transact. AIME 242 (1968)19o

79) F.R. Bonnanno, C.T. Tomizuka; Phys. Rev. 137 (1965) 1264

8o) A.H. Schoen; Phys. Rev. Letters 1 (1958) 138

81) R. Kikuchi, H. Sato; J. of Chem. Phys. 53 (197o) 27o2

82) H.J. De Bruin et al.; Thin Solid Films 25 (1975) 47

83) H.J. De Bruin, G.E. Murch; Phil. Mag. 27 (1973) 1475

84) N.L. Peterson, S.J. Rothman; Phys. Rev. 154 (1967) 558

85) N.L. Peterson, S.J. Rothman; in: Atomic Transport in Solids and Liquids, A. Lodding, T. Lagerwall (Ed.) 248 Verlag Z. Naturforschung, Tübingen (1971)

86) K. Schmeiser; Radionuclide p. 38, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg (1963)

87) M.P. Bedon, R. Martin-Garin, M.P. Desreé; C.R. Acad. Sc. Paris, t. 275 série C (1972) 1009

ANHANG

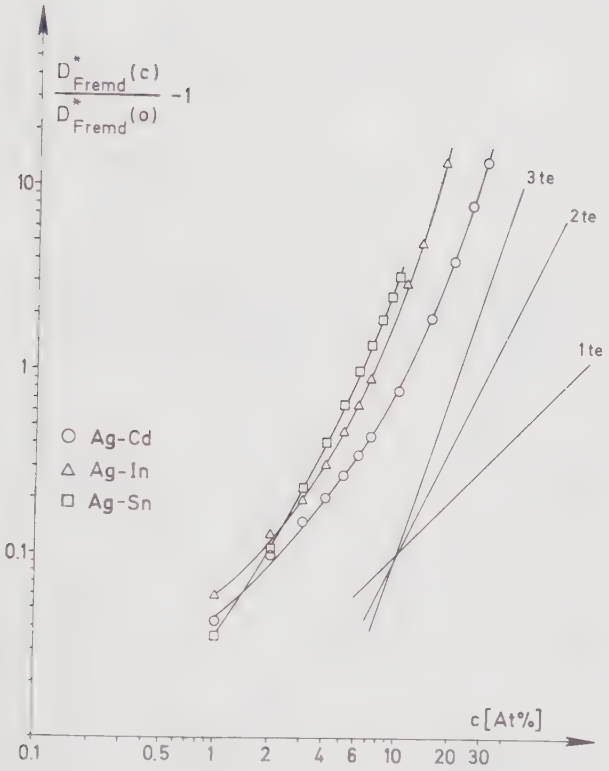


Abb. A1 : Doppellogarithmische Auftragung der Fremddiffusionskoeffizienten von Cadmium, Indium (1) und Zinn (18) in Silber.

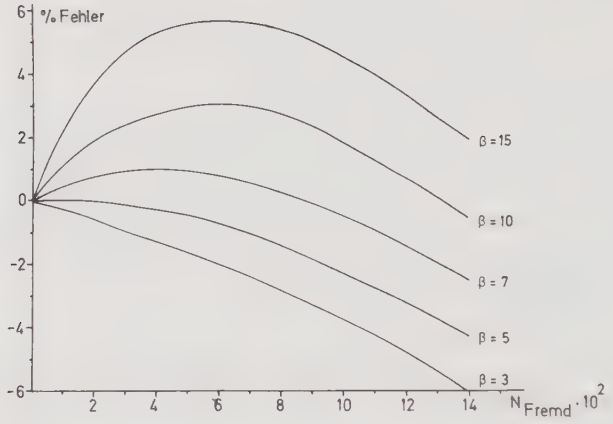


Abb. A2 : Korrekturfaktor F (N,ß) gemäß Gl. (2.11) für Sn (18) in Ag (1o28°K) und Ge in Cu (112o°K) .

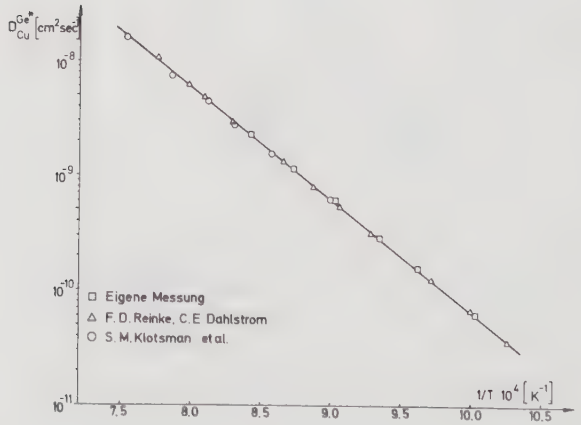


Abb. A5 : Fremddiffusionskoeffizienten von Germanium in Kupfer in halblogarithmischer Auftragung gegen 1/T ($^{o}K^{-1}$) (15, 16, 17)

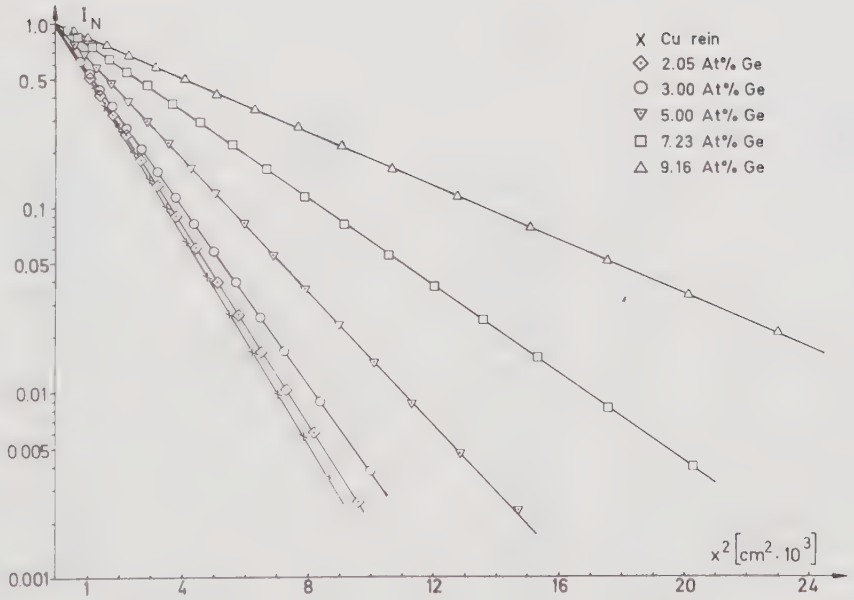


Abb. A4 : Halblogarithmische Auftragung der normierten Schnittzählraten gegen das Quadrat der Eindringtiefe einer isothermen Versuchsreihe.

N	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
α_o	1.0000	0.8874	0.7885	0.7014	0.6246	0.5568	0.4970	0.4440	0.3971	0.3555
$\sum_{i=1-6} i \cdot N^{i-1} \cdot \beta_i$	12.000	13.388	14.920	16.611	18.473	20.524	22.779	25.258	27.978	30.962
$\alpha_o \cdot \sum_{i=1-6} i \cdot N^{i-1} \cdot \beta_i$	12.000	11.811	11.765	11.651	11.539	11.428	11.321	11.214	11.110	11.007
α_o^β	1.0000	0.8864	0.7847	0.6938	0.6127	0.5404	0.4759	0.4186	0.3677	0.3225
$N^{-1} \sum_{i=1-6} i \cdot \alpha_i^\beta$	-	12.000	12.010	11.993	12.008	12.004	11.995	12.006	11.994	11.999

Tabelle A1 : Statistische Assoziationsgrade gemäss Gleichungen (2.16) bzw. (2.17) sowie die Resultate der Summationen nach den Gleichungen (2.21) und (2.22) . $\beta_i = \binom{12}{i}$

1. T = 1186.0°K	t = 16662osec	2.T=1144.6°K	t = 35292osec
C(At%)	$D_{Ge}(cm^2/sec)$	C(At%)	$D_{Ge}(cm^2/sec)$
0.23	$2.3o\ 1o^{-9}$	0.0	$1.16\ 1o^{-9}$
1.18	$2.33\ 1o^{-9}$	2.02	$1.32\ 1o^{-9}$
1.4o	$2.46\ 1o^{-9}$	2.6o	$1.4o\ 1o^{-9}$
3.17	$3.o2\ 1o^{-9}$	5.oo	$1.87\ 1o^{-9}$
5.04	$3.78\ 1o^{-9}$	6.56	$2.45\ 1o^{-9}$
7.35	$6.31\ 1o^{-9}$	9.32	$4.89\ 1o^{-9}$

3. T = 11o6.4°K	t = 6o72oosec	4.T=1o69.5°K	t = 12o882osec
C(At% Ge)	$D_{Ge}(cm^2/sec)$	C(At% Ge)	$D_{Ge}(cm^2/sec)$
0.0	$6.19\ 1o^{-1o}$	0.24	$2.98\ 1o^{-1o}$
2.o7	$6.57\ 1o^{-1o}$	0.85	$3.17\ 1o^{-1o}$
3.o2	$7.32\ 1o^{-1o}$	1.14	$2.88\ 1o^{-1o}$
5.13	$9.78\ 1o^{-1o}$	2.o7	$3.17\ 1o^{-1o}$
7.29	$1.49\ 1o^{-9}$	5.1o	$5.27\ 1o^{-1o}$
9.24	$2.45\ 1o^{-9}$	7.32	$8.17\ 1o^{-1o}$
		9.2o	$1.16\ 1o^{-9}$

5. T = 1o38.9°K	t = 189384osec	6.T=996.7°K	t = 45774oosec
C(At% Ge)	$D_{Ge}(cm^2/sec)$	C(At% Ge)	$D_{Ge}(cm^2/sec)$
1.18	$1.69\ 1o^{-1o}$	0.0	$6.3o\ 1o^{-11}$
1.66	$1.89\ 1o^{-1o}$	1.6o	$7.61\ 1o^{-11}$
2.o8	$1.96\ 1o^{-1o}$	2.55	$8.19\ 1o^{-11}$
5.11	$2.81\ 1o^{-1o}$	5.15	$1.19\ 1o^{-1o}$
7.34	$4.65\ 1o^{-1o}$	7.24	$1.7o\ 1o^{-1o}$
9.19	$6.57\ 1o^{-1o}$	9.24	$2.94\ 1o^{-1o}$

Tabelle A2 : Messwerte der Fremddiffusionskoeffizienten D_{Ge}

Vers.Nr.	Temp.°K	o	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1186.o	2.2o-9	2.39-9	2.59-9	2.85-9	3.24-9	3.82-9	4.66-9	5.81-9		
2	1144.6	1.15-9	1.26-9	1.34-9	1.44-9	1.59-9	1.83-9	2.2o-9	2.75-9	3.5o-9	4.51-9
3	11o6.o	6.15-1o	6.44-1o	6.75-1o	7.22-1o	8.o4-1o	9.36-1o	1.14-9	1.42-9	1.8o-9	2.3o-9
4	1o69.5	2.89-1o	2.97-1o	3.22-1o	3.66-1o	4.31-1o	5.18-1o	6.29-1o	7.65-1o	9.28-1o	1.12-9
5	1o38.9	1.58-1o	1.71-1o	1.89-1o	2.12-1o	2.45-1o	2.89-1o	3.47-1o	4.23-1o	5.18-1o	[illegible]
6	996.7	6.18-11	7.28-11	8.o4-11	8.73-11	9.65-11	1.11-1o	1.33-1o	1.66-1o	2.12-1o	2.74-1o

Tabelle A3: Ausgeglichene Tracerdiffusionskoeffizienten von Germanium für o bis 9 Atomprozent Germanium. Es ist z.B. zu lesen $6.18 \cdot 1o^{-11} \triangleq 6.18 - 11$

C(At%Ge)	Q(kcal/mol)	ΔQ(kcal/mol)	$\tilde{Q}$(kcal/mol)	$\Delta\tilde{Q}$(kcal/mol)
o	44.46o	± o.48o	44.ooo	± o.3oo
1	43.8oo	± o.6oo	44.6oo	± o.3oo
2	43.4oo	± o.6oo	44.2oo	± o.3oo
3	43.2oo	± o.45o	44.1oo	± o.5oo
4	43.ooo	± o.5oo	43.2oo	± o.55o
5	43.15o	± o.6oo	42.9oo	± o.5oo
6	43.3oo	± o.6oo	43.ooo	± o.6oo
7	43.45o	± o.6oo	42.4oo	± o.4oo
8	42.85o	± o.3oo		
9	42.9oo	± o.65o		

Tabelle A4 : Pseudoaktivierungsenergien Q bzw. $\tilde{Q}$ der Tracer- bzw. chemischen Diffusion in Kupfer-Germanium.

C(At%Ge)	D_o	$\tilde{D}_o$	ϕ^+	$\tilde{D}_o/\phi^+$
o	o.36(+o.1-o.o7)	o.28	1	o.28
1	o.28(+o.1-o.o7)	o.45	1.o9	o.41
2	o.26(+o.o9-o.o7)	o.47	1.22	o.39
3	o.25(+o.o6-o.o5)	o.58	1.38	o.42
4	o.27(+o.o7-o.o6)	o.49	1.56	o.31
5	o.33(+o.14-o.o9)	o.58	1.78	o.33
6	o.43(+o.18-o.13)	o.87	2.o3	o.43
7	o.58(+o.18-o.13)	o.94	2.3o	o.41
8	o.54(+o.o7-o.o6)			
9	o.71(+o.21-o.17)			

Tabelle A4: Praeexponentielle Faktoren der Tracer- bzw. chemischen Diffusion

C(At%Ge)	o	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\tilde{D}$ Vers.3	5.95-1o	7.1o-1o	9.21-1o	1.17-9	1.47-9	2.o4-9	2.79-9	3.87-9	5.31-9	
D^*_{Ge} Ver.3	6.15-1o	6.44-1o	6.75-1o	7.22-1o	8.o4-1o	9.36-1o	1.14-9	1.42-9	1.8o-9	2.3o-9
$\tilde{D}$ Vers.5	1.69-1o	2.o3-1o	2.49-1o	3.o5-1o	3.92-1o	5.68-1o	8.23-1o	1.11-9		
D^*_{Ge} Ver.5	1.58-1o	1.71-1o	1.89-1o	2.12-1o	2.45-1o	2.89-1o	3.47-1o	4.23-1o	5.18-1o	6.36-1o

Tabelle A5 : Simultan gemessene Tracer- und chemische Diffusionskoeffizienten im Kupfer-Germanium α-Mischkristall bei 11o6.4°K bzw. 1o38.9°K . 1.58-1o ist z.B. als $1.58 \cdot 1o^{-1o}$ (cm^2/sec.) zu lesen.

Diese Arbeit wurde im Institut für Metallphysik der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Th. Hehenkamp, danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für deren stete Förderung durch zahlreiche Diskussionen und Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. P. Haasen gilt mein Dank für die Bereitstellung von wissenschaftlichen und technischen Hilfsmitteln.

Den technischen Mitarbeitern des Instituts gilt mein Dank für ihre Unterstützung beim Aufbau der Messapparatur; im besonderen Maße Herrn Wahle, der mich auch bei den Messungen in der KFA Jülich unterstützte und Herrn Chakraborty, der die Zeichnungen anfertigte.

Herr Prof. Dr. W. Schilling und Herr Prof. Dr. H. Wenzel ermöglichten es mir, die Isotopieeffektmessungen im Institut für Festkörperforschung der KFA Jülich durchzuführen. Ihnen sei herzlich gedankt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch Personal- und Sachmittel.

Lebenslauf

Am 2. September 1944 wurde ich als Sohn des Dipl. Ing. Friedrich Schlett und seiner Ehefrau Elisabeth, geborener Heise in Göttingen geboren.

In den Jahren 1951 - 1955 besuchte ich in Einbeck, meinem Wohnort, die Volksschule und anschließend das Gymnasium, an dem ich 1964 im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig die Reifeprüfung ablegte.

Nach einem anschließenden freiwilligen Wehrdienst von zwei Jahren verließ ich die Bundeswehr als Lt. d. Reserve.

Seit dem Sommersemester 1966 studiere ich an der Georg-August-Universität Göttingen Physik und bestand im Oktober 1968 die Diplom-Vorprüfung.
Meine Diplomarbeit fertigte ich im Institut für Metallphysik der Universität Göttingen unter der Anleitung von Prof. Dr. Th. Hehenkamp; deren Thema lautete: " Chemische Diffusion im α-Mischkristall des Kupfer-Germanium Systems".

Im Februar 1972 bestand ich das Diplom-Hauptexamen und beschäftige mich seitdem als Doktorand in der Abteilung für Metallkunde des gleichen Instituts unter der Leitung von Prof. Dr. Th. Hehenkamp mit der Messung des Isotopieeffekts und der Fremddiffusion in Kupfer-Germanium Legierungen.